

# **Ordnungsphänomene redox-aktiver Moleküle auf Elektrodenoberflächen unter reaktiven Bedingungen**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von  
Melanie Sandra Röefzaad  
aus Mullingar (Irland)

Bonn 2011

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Wandelt
2. Gutachter: Prof. Dr. U. Kubitscheck

Tag der Promotion: 04.02.2011

Erscheinungsjahr: 2011

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	7
2	Grundlagen .....	11
2.1	Fest-Flüssig Grenzfläche .....	11
2.1.1	Klassische Modelle .....	12
2.1.2	Das <i>Jellium</i> -Modell .....	14
2.1.3	Spezifische Adsorption und Ionentransferreaktionen.....	18
2.2	Cu als Substrat .....	20
2.3	Chemie der Adsorbate .....	22
2.3.1	Anionenschichten als Template.....	22
2.3.2	Elektrochemie der Viologene .....	24
3	Theorie der experimentellen Methoden .....	29
3.1	Zyklische Voltammetrie .....	29
3.2	Infrarotspektroskopie im Reflektionsmodus.....	32
3.2.1	Die Infrarotspektroskopie .....	32
3.2.2	Reflektionsmethoden .....	36
3.2.3	Reflektion, Brechung und Absorption an einer Zweiphasengrenze isotroper Medien.....	39
3.2.4	Reflektion, Brechung und Absorption in einem Mehrphasensystem .....	45
3.2.5	Spektroelektrochemie redoxaktiver Moleküle an der Elektroden-/ Elektrolyt-Grenzfläche .....	49
3.2.6	Orientierungsbestimmung mittels PM IRRAS .....	52
4	Experimentelles .....	59
4.1	Aufbau der Transferkammer.....	59
4.1.1	Die UHV-Hauptkammer.....	60
4.1.2	Die Transferkammer.....	60
4.1.3	Die <i>Glovebox</i> .....	61

---

4.2	Präparation und Charakterisierung der Probenoberfläche .....	63
4.2.1	Präparation der Elektrolyte .....	64
4.2.2	Zyklische Voltammetrie .....	65
4.2.3	IR-Spektroskopie .....	65
5	Das Redoxverhalten an der chloridmodifizierten Cu(100)-Oberfläche	67
5.1	Charakterisierung durch Zyklovoltammetrie und in situ STM Untersuchungen .....	67
5.2	Charakterisierung des Redoxverhaltens durch in situ SNIFTIR- Spektroskopie.....	71
5.2.1	Das Adsorptionsverhalten des DBV .....	73
5.2.2	Phasenumwandlung von der Kavitanden- zur Streifen-Phase .....	74
5.2.3	Das <i>Ferguson-Vibronic</i> -Modell.....	79
5.2.4	Irreversible „Alterung“ der Viologenmonolage.....	84
5.3	Adsorption unter „reaktiven“ Bedingungen.....	87
5.3.1	Adsorption im Bereich der Streifen- und metastabilen Phase .....	88
5.3.2	Adsorption im Bereich der Chloriddesorption.....	94
5.4	Zusammenfassung des Redox-Verhaltens .....	97
6	Modifikation der präadsorbierten Anionenschicht.....	101
6.1	Der elektrochemische Stark-Effekt.....	101
6.2	Elektrochemie der Halogenide auf Cu(1 0 0) .....	106
6.3	Diphenylviologen als Sondenmolekül .....	108
6.4	SNIFTIRS-Untersuchungen zum Stark-Effekt .....	113
6.4.1	DPV auf chlorid- und bromidmodifizierten Kupferelektroden.....	113
6.4.2	Iodidmodifizierte Kupferelektrode .....	116
6.5	Abschirmungseigenschaften der spezifisch adsorbierten Halogenide	123
7	Orientierungsanalyse der Viologenspezies .....	127
7.1	Dibenzylviologen.....	127
7.1.1	Die Reflektionsspektren der DBV-Phasen.....	129
7.1.2	Modell der DBV-Phasen an der Cu(100)-Oberfläche.....	137

7.2	Diphenylviologen.....	140
7.3	Diheptylviologen .....	146
7.3.1	Ermittlung der optischen Konstanten .....	149
7.3.2	Bereich der Bipyridinringschwingungen .....	152
7.3.3	CH-Streckschwingungsbereich.....	156
7.3.4	Modell der DHV-Monolagen .....	163
7.3.5	Vergleich mit polar terminierten Alkylketten.....	165
7.4	Zusammenfassung der Orientierungsanalyse .....	173
8	Zusammenfassung und Ausblick .....	177
9	Literaturverzeichnis .....	177

---

# 1 Einleitung

Die Supramolekulare Chemie, die „Chemie jenseits des Moleküls“,<sup>[1]</sup> hat sich in den vergangenen Jahrzehnten zu einem etablierten und eigenständigen Gebiet innerhalb der Chemie entwickelt. Sie umfasst die Bereiche Design und Synthese artifizieller molekularer Architekturen sowie deren Charakterisierung im Nanometerbereich mittels spektroskopischer und struktursensitiver Methoden. Beim Aufbau supramolekularer Architekturen spielen insbesondere schwache, nicht-kovalente Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Zu nennen sind hier neben den gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen diverse elektrostatische Wechselwirkungen wie Ion-Ion-, Ion-Dipol-, Dipol-Dipol-,  $\pi$ - $\pi$ - und Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen.<sup>[1-4]</sup> Eines der bekanntesten Beispiele supramolekularer Architekturen aus der belebten Natur ist die helikale Struktur der DNA, die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen realisiert wird.

Der gezielte Aufbau supramolekularer Strukturen kann auf Grundlage der sogenannten *bottom-up* Strategie erfolgen. Diese beruht auf dem Aufbau komplexerer Strukturen aus einzelnen atomaren bzw. molekularen Bausteinen durch Selbstorganisation. Dieses Prinzip wird nicht nur in Lösung im Sinne einer „klassischen“ Synthese angewendet, sondern in jüngster Vergangenheit auch sehr erfolgreich auf einkristallinen Oberflächen.<sup>[5-7]</sup> Durch ein *Confinement* in zwei Dimensionen lassen sich dabei neue Struktur motive, Koordinationen und intermolekulare Abstände realisieren, die in dieser Form vom dreidimensionalen Festkörper oder der klassischen Lösungschemie her nicht bekannt sind.<sup>[6, 8]</sup> Hierbei ermöglichen Symmetrie und Periodizität dieser Einkristalloberflächen sowie spezifische Adsorbat/Substrat-Wechselwirkungen die Ausbildung einer molekularen Adsorbatschicht an der Phasengrenzfläche mit einer extrem hohen lateralen Ordnung. Die Substratoberfläche kann dabei sowohl als elektronisches als auch geometrisches *Templat* dienen. Dabei beeinflusst das komplexe Zusammenspiel von konkurrierenden Adsorbat/Adsorbat- und Adsorbat/Substrat-Wechselwirkungen entscheidend die Bildung und Struktur der Adsorbatphasen.

Eine Kombination der Supramolekularen Chemie mit der Elektrochemie erlaubt weiterhin die gezielte Beeinflussung supramolekularer Architekturen mit Hilfe potentialgesteuerter Elektronen- und Ionentransferreaktionen, z.B. zur Steuerung einer Wirt-Gast-Chemie. Diese resultiert aus einem komplexen Zusammenspiel von

---

elektrostatischen Wechselwirkungen und molekülspezifischen sterischen Effekten. So können z.B. redox-aktive Wirteinheiten in Lösung über das Elektrodenpotential zwischen Akzeptor- und Nicht-Akzeptor-Zustand geschaltet werden und damit eine supramolekulare Aggregation mit Gastmolekülen bewirkt oder verhindert werden.<sup>[3, 4]</sup>

An Oberflächen adsorbierte Kollektive redox-aktiver Moleküle können ähnliche Funktionen entwickeln. So können mit Hilfe der Elektrochemie neben dem Redox-Zustand auch Adsorbat/Adsorbat- und Adsorbat/Substrat-Wechselwirkungen und damit auch die laterale Struktur der Adsorbatphase beeinflusst werden. Die Oberfläche agiert in solchen Systemen nun sowohl als potentieller Bindungspartner als auch als Reaktionspartner in der Redoxreaktion. Um dies als Möglichkeit zur potentiellen Wirt-Gast-Chemie an Oberflächen nutzen zu können, müssen zunächst das selbstorganisierte Wachstum von Molekülen auf Oberflächen, das kollektive Verhalten und die neuen Eigenschaften, die eine molekulare Phase in unterschiedlichen Redox-Zuständen entwickelt, verstanden werden.

Eine Möglichkeit, Phänomene wie die templatgesteuerte Nanostrukturierung von Oberflächen und die Selbstorganisation molekularer Bausteine an der elektrochemischen Grenzfläche visuell zu verfolgen, bietet die elektrochemische Rastertunnelmikroskopie.<sup>[9-12]</sup> Der wesentliche Nachteil der Rastertunnelmikroskopie liegt in ihrer weitgehend fehlenden chemischen Sensitivität begründet. Daher bietet es sich an, diese rein struktursensitive Methode mit chemisch sensitiveren Methoden wie der InfraRot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) zu kombinieren. Über eine Analyse der IR-aktiven Schwingungsmodi sollen in dieser Arbeit Reaktionsedukte und -produkte einer Elektronentransferreaktion auf der Elektrodenoberfläche nachgewiesen werden. Neben der qualitativen chemischen Analyse bietet die IRRAS-Technik zudem die Möglichkeit, STM basierte Strukturmodelle der supramolekularen 2D-Architekturen weiter zu verfeinern, da zusätzlich Informationen über die relative Orientierung von adsorbierten Molekülen bzw. Molekülgruppen auf der Elektrodenoberfläche zur Verfügung stehen. Weiterhin soll auf das Wechselspiel von Adsorbat/Adsorbat- und Adsorbat/Substrat-Wechselwirkung eingegangen und die Fragestellung behandelt werden, welche dieser Kräfte letztendlich die Struktur an der Oberfläche bestimmen. Durch Variation von Elektrodenpotential und der Modifikation der Adsorbate soll desweiteren auch ihr Einfluss auf die laterale Struktur untersucht werden.

Als Modellsubstrat soll eine anionenmodifizierte Kupferelektrode mit (100)-Orientierung dienen, auf denen redox-aktive Viologene (*N,N'*-disubstituierte-4,4'-Bipyridine) als Grundbausteine für den Aufbau der supramolekularen Architekturen adsorbiert werden. Die Lösungs-<sup>[13, 14]</sup> und Oberflächenredoxchemie<sup>[15-17]</sup> dieser ist mit



Hilfe klassischer elektrochemischer Methoden wie der zyklischen Voltammetrie (engl. *Cyclic Voltammetry*, CV) eingehend untersucht worden. Neuere in-situ STM Studien weisen darüber hinaus ein komplexes Phasenverhalten adsorbierter Viologenspezies nach, das über reversible Elektronen- bzw. Ionentransferreaktionen steuerbar ist.<sup>[18-20]</sup> Diese bereits vorhandenen Erkenntnisse sollen, kombiniert mit Ergebnissen aus IRRA-spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit, zum Verständnis dieses komplexen Systems beitragen.

Im Folgenden wird im Kapitel 2 eine Einführung in die grundlegenden physikalischen und strukturellen Eigenschaften von fest/flüssig Grenzflächen gegeben, sowie die Chemie der im Zuge dieser Arbeit verwendeten Adsorbate und des Substrats kurz beschrieben. Kapitel 3 und 4 befassen sich mit Theorie und praktischer Anwendung der experimentell verwendeten Methoden. In den Kapiteln 5-7 werden die erlangten Ergebnisse präsentiert, wobei sich Kapitel 5 auf die Betrachtung der Redoxchemie der Viologene an der Elektrodenoberfläche bezieht. In Kapitel 6 soll näher auf die Rolle des spezifisch adsorbierten Anions bzgl. der Adsorbat/Substrat-Wechselwirkung eingegangen werden. Die Analyse der Orientierung der Moleküle in der Adsorbatphase und die Verfeinerung der aus STM-Untersuchungen erstellten Strukturmodelle folgt schließlich in Kapitel 7. Eine abschließende Zusammenfassung wird in Kapitel 8 gegeben.

---

## 2 Grundlagen

### 2.1 Fest-Flüssig Grenzfläche

Elektrochemische Reaktionen finden zwischen einem elektrochemischen Leiter, der Elektrode und einem ionischen Leiter, dem Elektrolyten, statt. Diese zwei leitenden Phasen unterschiedlichen chemischen Potentials treten an einer Grenzfläche, der fest-flüssig Grenzfläche, miteinander in Kontakt. Hier bildet sich eine Ladungsdoppelschicht, die sogenannte elektrolytische Doppelschicht, aus. Ihre Eigenschaften sind abhängig von einer ganzen Reihe von Parametern, wie z. B. der Art des Elektrodenmaterials, der Polarität des Lösungsmittels sowie Art und Konzentration der gelösten Ionen. Die Struktur der Doppelschicht ist von großem Interesse für die Elektrochemie und ist seit den Forschungen von Helmholtz<sup>[21]</sup> Gegenstand intensiver Untersuchungen.

Der wichtigste Parameter zur Beeinflussung der Struktur der Doppelschicht ist die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Charakteristisch für die jeweilige Elektroden/Lösungsmittel Grenzfläche ist das Nullladungspotential  $\phi_{pzc}$  (*potential of zero charge*, pzc). Bei diesem Potential trägt die Elektrodenoberfläche keine (Überschuss-) Ladung. Unabhängig von der Art der Ionen korreliert  $\phi_{pzc}$  mit der Austrittsarbeit  $\Phi$  des Metalls, solange eine Adsorption ausgeschlossen werden kann.<sup>[22]</sup>

$$\phi_{pzc} = \Phi + K \quad (2.1)$$

$K$  = konstant, bezogen auf das Referenzsystem  
(z. B. Standardwasserstoffelektrode)

Weicht das Potential in positiver oder negativer Richtung von diesem ab, baut sich eine Schicht von Anionen bzw. Kationen an der Elektrodenoberfläche auf, die die Oberflächenladung auf der Elektrodenseite gerade zu kompensieren vermag. Diese sich gegenüberstehenden Schichten von entgegengesetzter Ladung sind wie ein Plattenkondensator durch die Kapazität  $C$ , d. h. die Ladungsmenge  $Q$ , die pro 1 Volt Spannung speicherbar ist, charakterisiert. Im Fall der elektrolytischen Doppelschicht ist die Kapazität allerdings besser zu beschreiben durch die differentielle Doppelschichtkapazität  $C_d$ :

$$C_d = \frac{dQ}{d\phi} \quad (2.2)$$

$d\phi$  - Potentialdifferenz zwischen dem Elektroden- und dem Lösungsinnen

Eine Grenzfläche gilt als ideal polarisierbar, falls lediglich kapazitive Ströme bei Potentialänderungen messbar sind und keine Zersetzung des Elektrolyten stattfindet. Dies ist allerdings zumeist nur in definierten Potentialfenstern, abhängig von Elektrodenmaterial und Elektrolyt, der Fall.

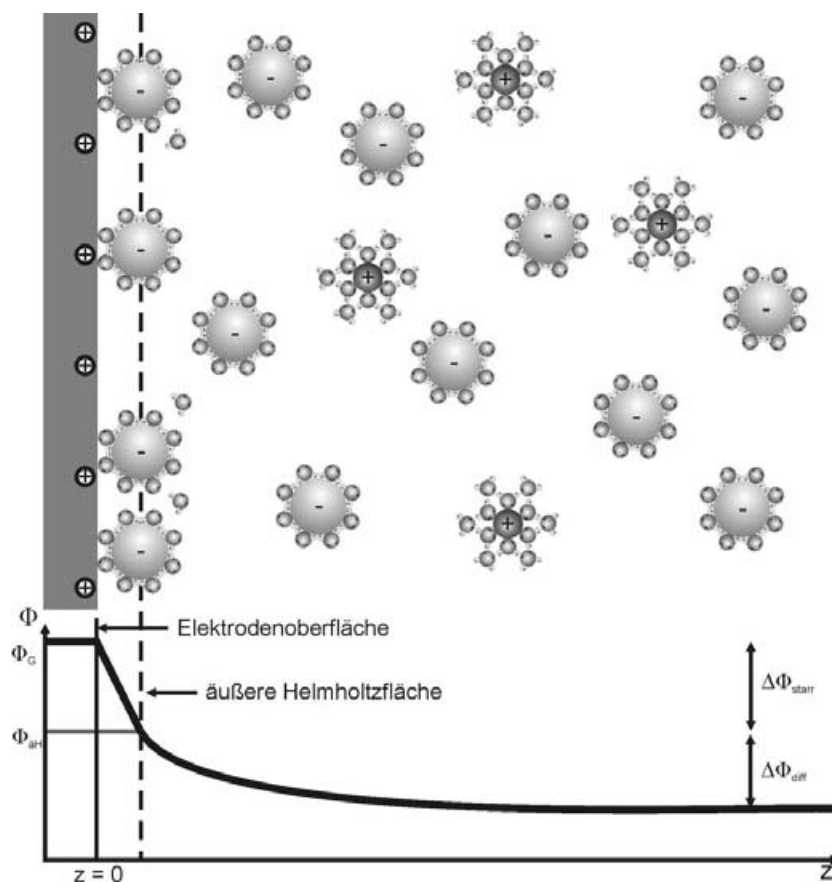
### 2.1.1 Klassische Modelle

Erste Modelle für die Struktur der elektrolytischen Doppelschicht betrachten die Elektrode als perfekten Leiter mit strukturloser, glatter Oberfläche, dessen Überschussladung gleichmäßig an der Oberfläche verteilt ist.<sup>[21, 23-25]</sup> Änderungen der Grenzflächeneigenschaften werden nur Änderungen in der Struktur des Elektrolyten nahe und an der Grenzfläche zugeschrieben. Unter Ausschluss von Adsorption und für hohe Ionenkonzentrationen beschreibt Helmholtz die Struktur der Grenzfläche als Doppelschicht in der sich zwei starre, parallele Schichten gegenüberstehen.<sup>[21]</sup> Die elektrostatisch mit der Elektrode wechselwirkenden Ionen liegen dabei vollständig solvatisiert vor. Der Verlauf zwischen den Potentialen von Metalloberfläche und Elektrolytvolumen ist dabei linear. Eine Abschätzung der Kapazitäten für starre Doppelschichten nach Helmholtz brachte Ergebnisse von bis zu  $240 \mu\text{F cm}^{-2}$ .<sup>[26]</sup> Verglichen mit experimentellen Daten sind diese um nahezu eine Größenordnung zu groß. Ein Nachteil des Modells ist die Vernachlässigung der thermischen Eigenbewegung im Elektrolyten, welche der Ausbildung der starren Doppelschicht entgegenwirkt. Dieser Effekt wirkt sich umso stärker aus, je kleiner die Ionenkonzentration ist. Gouy<sup>[23]</sup> und Chapman<sup>[24]</sup> entwickelten unabhängig voneinander ein Modell der Doppelschicht, in dem diese einen diffusen Charakter erhält. Der mathematische Ansatz ähnelt der später entwickelten Debye-Hückel Theorie für Ionen in Lösung.<sup>[27]</sup> Die Ausdehnung der Doppelschicht ist größer als bei Helmholtz und der Potentialverlauf zeigt einen exponentiellen Abfall ins Lösungsinnere. Realistische Abschätzungen der Kapazitäten gelingen jedoch nur bis zu Ionenkonzentrationen von  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ . Bei größeren Konzentrationen versagt das Modell der diffusen Doppelschicht. Die Ausdehnung der Doppelschicht schrumpft dann bis auf die Größe der starren Helmholtzschicht zusammen.

In einem kombinierten Modell fasste Stern die Eigenschaften der starren Helmholtzschicht mit denen der diffusen Doppelschicht des Gouy-Chapman-Modells zusammen (Abb. 2.1). Danach besteht der Potentialabfall zwischen Elektrodeninneren

und Lösungsinnen aus zwei Bereichen, einem starren mit linearem Verlauf und einem diffusen mit exponentiellem Abfall. Die Grenze zwischen starrem und diffusem Potentialprofil ist die sogenannte äußere Helmholtzfläche. Sie liegt im Schwerpunkt der solvatisierten, sich an der Elektrodenoberfläche befindlichen Ionen. Die Kapazität der Doppelschicht setzt sich damit formal aus der Gouy-Chapman-Kapazität  $C_{GC}$  und der Helmholtz-Kapazität  $C_H$  zusammen.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{GC}} + \frac{1}{C_H} \quad (2.3)$$



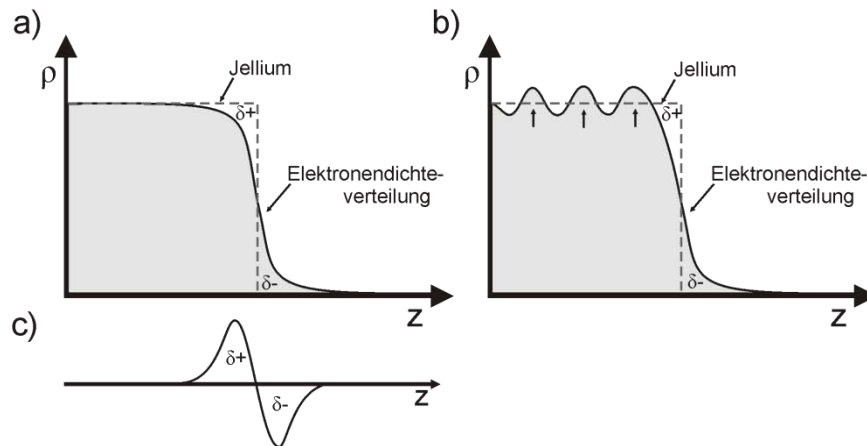
**Abb. 2.1:** Gouy-Chapman-Stern-Modell der elektrolytischen Doppelschicht

Im Fall hoher Konzentrationen wächst  $C_{GC}$  stark an und die Kapazität der Doppelschicht kann durch die Helmholtz-Kapazität  $C_H$  beschrieben werden (Konzentrationen  $> 1 \text{ mol l}^{-1}$ ). Ein Vergleich der Helmholtz-Kapazitäten verschiedener Metalle am pzc zeigt, dass die Werte mit den Elektronendichten der Metalle korrelieren.<sup>[28]</sup> Diese Korrelation der Daten zeigt eindeutig, dass die elektronische Struktur des Metalls einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der elektrolytischen Doppelschicht hat.

### 2.1.2 Das *Jellium*-Modell

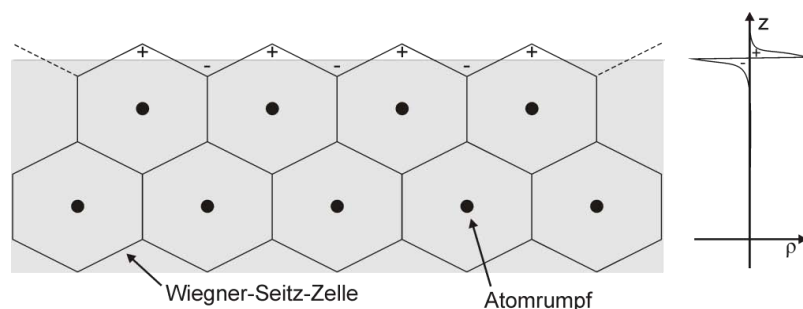
Die vorgestellten Modelle berücksichtigen in ihrer Beschreibung der Grenzfläche nicht die elektronischen Eigenschaften der Elektrode. Die Einführung des *Jellium*-Modells<sup>[29, 30]</sup> ermöglicht das Übertragen theoretischer Konzepte zur Beschreibung von Metalloberflächen unter UHV-Bedingungen auf die Situation des Metalls an der fest/flüssig-Phasengrenze. Dabei wird die Verteilung der Elektronendichte an der Metalloberfläche näher betrachtet. Die vollständige Beschreibung der Doppelschicht beinhaltet dann sowohl das Modell für die Elektrolytseite als auch die der Elektrodenseite.

Ein Metall besteht allgemein aus einem Gitter von positiv geladenen Atomrümpfen und in diesem frei beweglichen Elektronen. Das *Jellium*-Modell vereinfacht das ionische Gitter zu einer konstanten, homogenen Hintergrundladung (das *Jellium*), das an der Oberfläche abrupt auf Null abfällt (*Jellium-Edge*). Das Elektronengas steht mit der positiven Hintergrundladung in Wechselwirkung, kann allerdings auf Grund der geringen Masse der Elektronen dem abrupten Potentialabfall an der *Jellium-Edge* nicht folgen. In Folge dessen nimmt die Elektronendichte an der Metalloberfläche relativ langsam über 1-2 Å ab und setzt sich in einem exponentiellen Verlauf in den Außenraum weiter fort (*electronic spillover*). Abbildung 2.2 a) zeigt die Elektronendichte als Funktion des Abstands  $z$  von der Metalloberfläche. Das Elektronengas ist über die Oberfläche hinaus „verschmiert“. Dadurch befindet sich eine erhebliche Elektronendichte vor der Oberfläche, die durch eine positive Überschussladung an der Innenseite der Oberfläche ausgeglichen wird. Es resultiert ein Oberflächendipolmoment und ein Oberflächenpotential  $\chi_M$  in der Größenordnung von einigen Volt. Die homogene Hintergrundladung beschreibt polykristalline Systeme soweit ganz gut. Um auch einkristalline Oberflächen betrachten zu können wird die Hintergrundladung durch ein Gitter von positiven Pseudoladungen ersetzt.<sup>[31]</sup> Die Elektronen wechselwirken mit den Pseudoladungen und es entsteht ein Elektronendichte-Profil wie in Abb. 2.2 b) dargestellt. Es resultiert eine inhomogene Verteilung der Elektronendichte, die wiederum exponentiell mit einer Reichweite in den Außenraum abfällt, die abhängig von der Packungsdichte der Atomrümpfe an der Oberfläche ist.<sup>[32]</sup>



**Abb. 2.2:** Ladungsverteilung an der Metalloberfläche nach dem *Jellium*-Modell; a) für polykristalline Oberflächen, b) für einkristalline Oberflächen (Pfeile weisen auf die Position der positiven Pseudoladungen im *Jellium*), c) das resultierende Oberflächendipolmoment

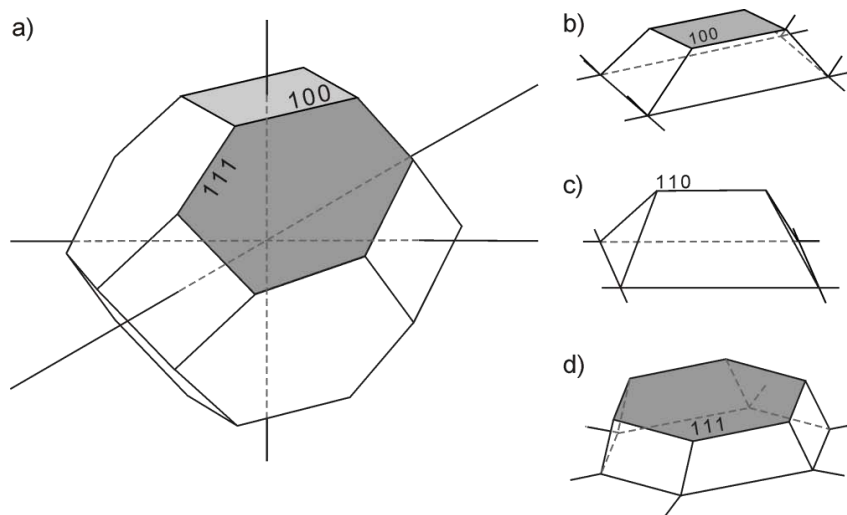
Einen weiteren Beitrag zum Oberflächenpotential leistet der Smoluchowski-Dipol.<sup>[33]</sup> Schematisch ist dieser Effekt anhand sogenannter Wigner-Seitz-Zellen<sup>[34]</sup> zu erklären. Jedes Atom des Metallgitters wird im Volumen von einem Polyeder umschlossen. Der positive Atomrumpf befindet sich im Zentrum und jeder Punkt im Metall der diesem näher als einem anderen Atomrumpf ist, ist vom Polyeder eingeschlossen. Jede Zelle für sich genommen ist elektronisch neutral. Gilt dies auch für die Oberflächenatome, so weist die Metalloberfläche eine starke Korrugation in der Ladungsverteilung auf. Dieser energetisch ungünstige Zustand wird durch eine Reorganisation der Elektronendichte in der Weise verbessert, dass die Elektronendichte aus den herausragenden Polyederspitzen in die dazwischenliegenden Mulden verschoben wird.



**Abb. 2.3:** Beschreibung des Smoluchowski-Dipolmoments

Abbildung 2.3 stellt schematisch einen Querschnitt durch die Polyeder eines Metallgitters dar. Durch die Reorganisation der Elektronendichte resultiert ein Oberflächendipol, der dem Jellium-Dipol entgegen gerichtet ist. Die Stärke des

Smoluchowski-Dipols ist abhängig vom Grad der Korrugation an der Oberfläche. Diese wiederum ist abhängig von der Packungsdichte der Oberflächenatome. In Abbildung 2.4 sind neben der Wigner-Seitz-Zelle im Volumen eines kubisch raumzentrierten Kristallgitters auch die Ladungsverteilungen verschiedener Oberflächenorientierungen dargestellt. Die fcc(111)-Oberfläche zeigt die geringste Korrugation; aus der Oberfläche stehen die großflächigen sechseckigen Seitenflächen hervor. Der Smoluchowski-Dipol ist für diese dichtgepackte Oberflächenorientierung relativ gering, während für die offeneren fcc(100)- und fcc(110)-Oberflächen die Korrugation und somit auch der Smoluchowski-Dipol größer sind. Ein ähnlicher Effekt kann auch an Stufenkanten und Defekten beobachtet werden. Auch hier entsteht ein Dipolmoment, das dem *Jellium*-Dipol entgegen gerichtet ist.



**Abb. 2.4:** Wigner-Seitz-Zelle eines kubisch raumzentrierten Kristallgitters a) im Metallvolumen und an der Oberfläche mit b) 100, c) 110 und d) 111 Orientierung

Die Stärke des effektiven Oberflächendipols ist also abhängig von der kristallographischen Orientierung der Metalloberfläche und von morphologischen Faktoren wie Stufendichte und Defekten. Durch diese Abhängigkeit ist ein Zusammenhang zwischen dem Oberflächendipol und dem aus dem UHV bekannten Begriff der Austrittsarbeit gegeben. Der resultierende Dipol an der Oberfläche ist mit dem positiven Ende in das Metallvolumen gerichtet. Somit muss jedes Elektron, das das Metall verlässt, Arbeit gegen diesen Dipol verrichten. Diese Austrittsarbeit  $\Phi$  ist definiert als:<sup>[22]</sup>

$$\Phi = -\mu_b + e_0\chi_M \quad (2.4)$$

$\mu_b$  beschreibt in diesem Zusammenhang das chemische Potential der Elektronen im Volumen. Im Gegensatz zum UHV ist in elektrochemischer Umgebung durch das



anliegende Potential das Fermi-Niveau der Metallelektrode frei wählbar.<sup>[27]</sup> In der Elektrochemie ist die Austrittsarbeit eine unhandliche Größe. Besser ist es, diese auf die Kapazität  $C$  der Grenzfläche zu beziehen, um die Potentialabhängigkeit der Grenzflächenstruktur mit einzubeziehen. Formal kann die Grenzflächenkapazität in einen Beitrag aus der Lösung und einen aus dem Metall aufgeteilt werden.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_M} + \frac{1}{C_{Lsg}} \quad (2.5)$$

Der Beitrag des Metalls zur Grenzflächenkapazität ist proportional zur Änderung der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  und abhängig von der Änderung des Oberflächenpotentials.

$$\frac{1}{C_M} = \frac{d\chi_M}{d\sigma} \quad (2.6)$$

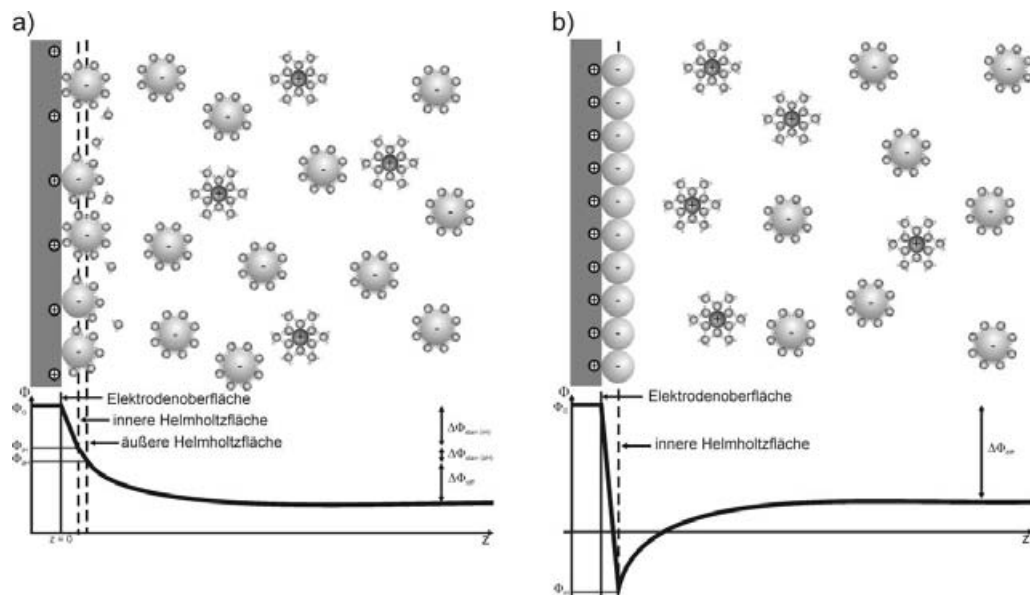
Je positiver das angelegte Potential gewählt wird, umso geringer ist der Beitrag des Metalls zur Grenzflächenkapazität, da eine positive Überschussladung an der Oberfläche bewirkt, dass die in den Außenraum „verschmierte“ Elektronendichte in Richtung Metall zurückgezogen wird. Dies verkleinert das Oberflächendipolmoment. Entsprechend andersherum verhält es sich bei negativer Ladung der Elektrode.

Die über die Metalloberfläche hinausragende Elektronendichte wechselwirkt mit den Molekülen des Lösungsmittels. Das anliegende Potential und die in die Doppelschicht dringenden Ionen beeinflussen die Verteilung der Elektronendichte. Die Grenzflächenkapazität ist folglich abhängig von der Verteilung aller beteiligten Teilchen. Eine Kombination des klassischen, nur die Lösung betrachtenden Stern-Gouy-Chapman-Modells und des erweiterten *Jellium*-Modells wird daher notwendig.

Ein einfaches Modell ist das *Jellium-Hardsphere*-Modell.<sup>[35]</sup> Lösungsmittelmoleküle sowie die darin gelösten Ionen werden in diesem Modell als harte Kugeln mit einem festen Dipol bzw. einer Ladung angesehen, die Elektrode dementsprechend als harte Wand. Nahe der Elektrode oszilliert die Dichte der in Lösung befindlichen Moleküle mit abnehmender Amplitude bei zunehmendem Abstand zur Oberfläche. Wird auch die Oberflächenorientierung mit in Betracht gezogen, so hängen der Abstand der ersten Lage der Lösungsmittelmoleküle zur Elektrodenoberfläche und damit auch die resultierenden Wechselwirkungen von der lokalen Oberflächenladungsdichte ab.<sup>[36, 37]</sup>

### 2.1.3 Spezifische Adsorption und Ionentransferreaktionen

Sind im Elektrolyten Anionen wie z. B. die Halogenide Iodid, Bromid oder Chlorid zugegen, so kann eine Adsorption dieser an der Elektrodenoberfläche nicht mehr vernachlässigt werden. Ein in dieser Hinsicht verbessertes Modell des von Gouy und Chapman entwickelten Modells wurde von Grahame eingeführt.<sup>[25]</sup> Dabei wird die Elektrosorption der Anionen unter partiellem bzw. vollständigem Abstreifen der Solvathülle betrachtet. Durch den Verlust eines Teils der Solvathülle befinden sich die Anionen näher an der Elektrodenoberfläche als die vollständig solvatisierten Anionen in der äußeren Helmholtzschicht. Diese Art der Adsorption wird als spezifische Anionenadsorption bezeichnet. Ihr Ladungsschwerpunkt bildet die innere Helmholtzschicht. Der Potentialabfall zwischen der inneren und äußeren Helmholtzschicht verläuft linear (Abb. 2.5 a)).



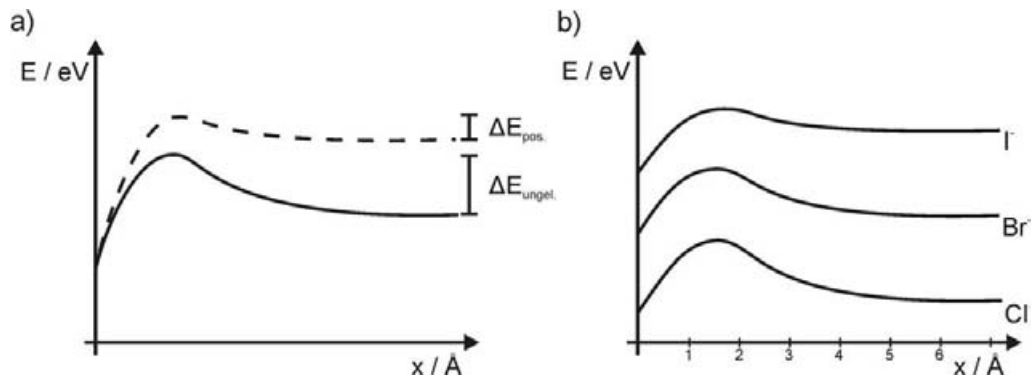
**Abb. 2.5:** Modell der elektrolytischen Doppelschicht nach Grahame a) bei schwacher und b) bei starker spezifischer Adsorption<sup>[38]</sup>

Die Struktur und das Potentialprofil der Doppelschicht werden entscheidend von der Stärke der Adsorption beeinflusst. Wie hoch die Oberflächenkonzentration der Anionen an der Elektrodenoberfläche ist, hängt zum einen von der Bindungsstärke der Solvathülle am Zentralion ab. Das Abstreifen der Solvathülle bedarf des Überwindens der Solvatationsenthalpie. Ist diese zu groß, wie z. B. im Fall von kleinen Anionen mit einer hohen Ladungsdichte, findet keine spezifische Adsorption statt. So ist bei dem stark elektronegativen Fluoridion, im Gegensatz zu den restlichen Halogeniden, keine spezifische Adsorption zu beobachten. Ein weiterer Faktor ist die Oberflächenladungsdichte der Elektrodenoberfläche. Zwischen dieser und der Menge an

adsorbierenden Anionen existiert ein linearer Zusammenhang. Je größer die Ladungsdichte, umso stärker sind die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der Elektrode. Somit besteht auch eine Abhängigkeit zur Oberflächenorientierung und zum Elektrodenmaterial.<sup>[39]</sup>

Ist die Oberflächenkonzentration gering (im Bereich von Submonolagen), so können die spezifisch adsorbierten Anionen über die Oberfläche diffundieren.<sup>[40, 41]</sup> Die Struktur der inneren Helmholtzschicht ist ungeordnet und lässt sich als die eines zweidimensionalen Gases beschreiben. Je stärker die Wechselwirkung zwischen Elektrode und Adsorbat ist, umso mehr nähert sich die Oberflächenkonzentration einer Monolage. Bei starker spezifischer Adsorption bildet sich gerade auf einkristallinen Oberflächen oftmals eine dicht gepackte, hoch geordnete Monolage vollständig desolvatisierter Anionen an der Elektrodenoberfläche aus, wie in Abbildung 2.5 b) gezeigt. Eine solch hohe Konzentration von Anionen an der Oberfläche führt häufig zur Überkompensation der Oberflächenladung der Elektrode und einer Ladungsumkehr der Oberfläche gegenüber der Elektrolytlösung. Diese hängt allerdings von verschiedenen Faktoren ab. Ein wichtiger Faktor ist der Charakter der Bindung des Anions zur Oberfläche. So fand Grahame, dass der Abstand der inneren Helmholtzschicht nicht nur eine Abhängigkeit zum anliegenden Potential, sondern auch zur Elektronegativität bzw. Polarisierbarkeit des jeweiligen Anions aufweist.<sup>[42]</sup> Eine Erklärung der von Grahame gefundenen Tendenzen fanden Schmickler et al. bei der Betrachtung von Ionentransferreaktionen von Halogeniden an Quecksilberoberflächen.<sup>[43]</sup> Abbildung 2.6 a) zeigt das Energieprofil eines Iodidions bei Annäherung an die Elektrodenoberfläche. Nach Überwinden der Solvationsenergie, nahe der Elektrodenoberfläche, verliert das Ion einen Teil seiner Ladung und liegt adsorbiert partiell entladen vor. Je positiver die Elektrode geladen ist, umso höher liegt das Energie-Niveau des Ions (gestrichelte Linie in Abb. 2.6 a)) im Vergleich zum Fermi-Level der Elektrode. Dies hat eine Abnahme der Aktivierungsbarriere und somit eine leichtere Adsorption zur Folge. Einen Vergleich der Energieprofile der in dieser Arbeit genutzten Anionen, Chlorid, Bromid und Iodid zeigt Abbildung 2.6 b).

Entsprechend abnehmender Elektronegativität des Anions nimmt auch die aufzuwendende Aktivierungsenergie  $\Delta E$  zum teilweisen Abstreifen der Solvathülle ab. Im Gegensatz dazu nimmt die Stärke der partiellen Entladung des Anions an der Oberfläche zu. Der Energiegewinn bei der Adsorption ist für Iodid am größten. Die zusätzlich gute Polarisierbarkeit der Elektronenhülle bewirkt eine deutliche Minderung des Oberflächendipolmoments.<sup>[43, 44]</sup> Dementsprechend liegt das Iodid an der Oberfläche nahezu kovalent gebunden und fast vollständig entladen vor. Im Fall von Chlorid hingegen verbleibt die negative Ladung am Ion.



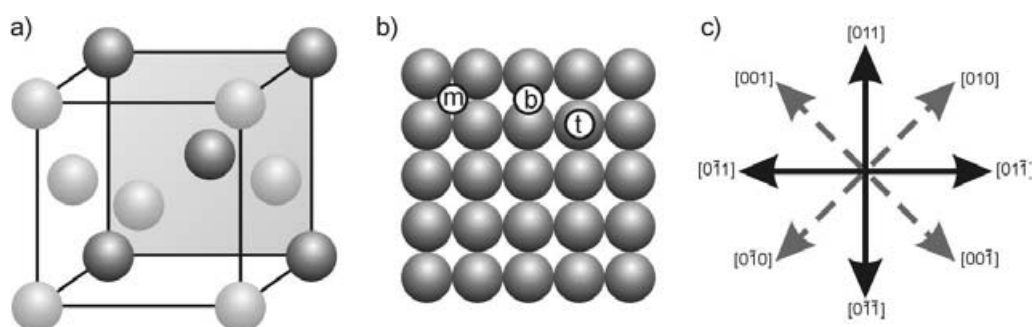
**Abb. 2.6:** Energie des stationären Zustands in Abhängigkeit des Abstands zur Elektrode; a) Iodid, Energieprofil am pzc (durchgezogene Linie), ca. 0,2 V oberhalb des pzc (gestrichelte Linie); b) Vergleich der Energieprofile für die Halogenide  $I^-$ ,  $Br^-$  und  $Cl^-$ .<sup>[43, 44]</sup>

In diesem Sinne liegt auch der Ladungsschwerpunkt der Iodidadsorbatschicht (innere Helmholtzfläche) näher an der Elektrodenoberfläche als der der Chloridmonolage. Und je näher sich dieser an der Oberfläche befindet, umso geringer ist die Überkompensation der Ladung der Elektrode. Sie nimmt in der Reihenfolge  $Cl^- > Br^- > I^-$  ab.

## 2.2 Cu als Substrat

Kupfer (von lat. aes cyprium = Erz aus Cypern, davon abgeleitet lat. cuprum = Kupfer; Elementsymbol: Cu) steht wie die beiden anderen Münzmetalle Silber und Gold in der ersten Nebengruppe im Periodensystem der Elemente. Es hat die atomare Elektronenkonfiguration  $[Ar]3d_{10}4s_1$ . Die hellrote Farbe des zum Teil auch in der Natur elementar vorkommenden Halbmetalls resultiert aus der Tatsache, dass Kupfer (wie auch Gold, Cäsium, Kalzium, Strontium und Barium) das sichtbare Licht nicht vollständig reflektiert.<sup>[45]</sup> Als ausgesprochen weiches und duktiles Metall ist es empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen. Desweiteren weist es sich als hervorragender elektrischer Leiter aus. Vornehmlich diese beiden Eigenschaften machen Kupfer zu einem Material mit breit gefächerten Anwendungsmöglichkeiten. So ist es bekannt als Baumaterial für Dächer und Rohrleitungen, elektrische Leitungen sowie für verschiedenste Legierungen (z. B. Bronze oder Messing). Im Chip-Design hat sich Kupfer inzwischen als hervorragender Ersatz für Aluminium erwiesen. So ist der Damascene Prozess für *Cu-electroplating* ein zentrales Element in der IBM-Prozessoren-Technologie.<sup>[46-48]</sup>

Kupfer kristallisiert in kubisch dichter Packung (Cu-Typ) mit einer Gitterkonstanten der kubisch flächenzentrierten (fcc)-Elementarzelle von 3,62 Å.<sup>[49]</sup> Für die in dieser Arbeit durchgeführten spektroelektrochemischen Untersuchungen wurde ausschließlich die fcc(100)-Oberfläche der kubischen Elementarzelle verwendet. Abbildung 2.7 zeigt eine Übersicht über die strukturellen Eigenschaften der Cu(100)-Oberfläche.



**Abb. 2.7:** Modell der Cu(100)-Oberfläche; a) Lage der Fläche in der kubischen Elementarzelle; b) Hartkugelmodell der Oberfläche und Lage der Adsorptionsplätze m-Vierfachmuldenplatz, b-Brückenplatz, t-on-top Platz; c) kristallographische Richtungen der (100)-Oberfläche

Innerhalb der fcc(100)-Ebene sind die Cu-Atome in einer quadratischen Symmetrie angeordnet. Die Lage der Ebene in der Elementarzelle ist in Abbildung 2.7 a) skizziert. Sie weist eine wesentlich höhere Korrugation als die dichter gepackte fcc(111) Oberfläche auf, hat aber einen identischen Cu-Cu-Abstand von  $a_{(100)} = a_{(111)} = 2,56$  Å. Neben on-top- und Brücken-Plätzen bieten sich auf Grund der hohen Korrugation insbesondere die Vierfachmuldenplätze für kleinere Adsorbate an. Im Unterschied zu Au(100)- und Pt(100)-Flächen ist für die reine Cu(100)-Oberfläche keine Rekonstruktion unter UHV oder elektrochemischen Bedingungen bekannt.<sup>[26]</sup>

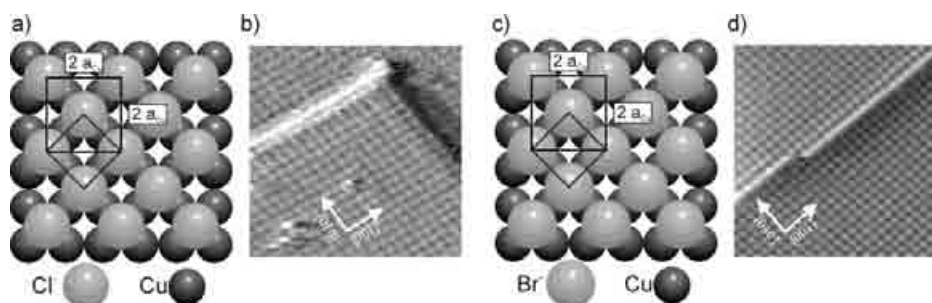
Elektrochemisch ist interessant, dass es sich bei Kupfer um ein Halbbedelmetall handelt. Außer gediegen kommt es in der Natur bevorzugt mit der Oxidationszahl +II vor, während einwertige Kupferkationen weniger stabil sind. Zu den in wässriger Lösung stabilen und schwerlöslichen Cu(I)-Verbindungen zählen die Kupferhalogenidkomplexe, wie CuCl und CuBr sowie solche, die in Lösung von starken Komplexbildnern umgeben sind, wie  $\text{CuX}_2^-$  und  $\text{CuX}_4^{3-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).<sup>[45]</sup> Cu(II)-Ionen liegen in wässriger Lösung als  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexe vor. Ihre hohe Stabilität resultiert aus der hohen Solvationsenthalpie des Komplexes. In halogenidhaltigen Lösungen können die Wassermoleküle in Abhängigkeit von der Halogenidkonzentration sukzessive durch Halogenide ersetzt werden.

## 2.3 Chemie der Adsorbate

### 2.3.1 Anionenschichten als Template

In Gegenwart von Chlorid, Bromid oder Iodid bilden sich durch spezifische Adsorption spontan hoch geordnete Anionenschichten auf der Cu (100)-Oberfläche aus. Diese Anionenschichten haben sich schon in einigen Systemen als geeignete Unterlage zur Adsorption von großen organischen Molekülen gezeigt.<sup>[50, 51]</sup> Die Halogenidschicht maskiert die Ladung der Kupferoberfläche und ermöglicht die Adsorption positiv geladener Moleküle, wie z.B. der Viologenkationen. Desweiteren hat sie einen stark ordnenden Effekt auf die organische Adsorbatschicht (Templateffekt 2. Ordnung).<sup>[18]</sup> Die Wechselwirkungen zwischen dem organischen Film und der mit Anionen bedeckten Elektrode hängen von der Anionenspezies ab. Im Fall von Chlorid beruhen diese eher auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, wohingegen im Fall der tendenziell weniger negativ teilgeladenen Iodidionen die attraktiven Wechselwirkungen hydrophoben Effekten und Van der Waals Wechselwirkungen zugesprochen werden können.<sup>[50]</sup>

Chlorid und Bromid belegen auf der Cu(100)-Oberfläche die energetisch günstigsten Vierfachmuldenplätze. Die gebildete Überstruktur entspricht einer  $c(2 \times 2)$  Struktur mit einem Bedeckungsgrad von  $\theta = 0,5$  Monolagen (ML). Der Abstand zum nächsten Adsorbatbaratom beträgt  $NNA = 0,362$  nm, dies entspricht dem  $\sqrt{2}$ -fachen Cu-Cu Abstand.<sup>[52]</sup> Die Halogenidschichten sind prinzipiell im gesamten Potentialfenster zwischen Kupferkorrosion und Wasserstoffentwicklung (+250 mV bis -400 mV gegen Normalwasserstoffelektrode NHE) stabil.<sup>[53]</sup> Die Anwesenheit weiterer Adsorbate wie den Viologen kann allerdings das Desorptionspotential beeinflussen. Abbildung 2.8 zeigt das jeweilige Hartkugelmodell neben den mittels EC-STM erstellten Aufnahmen der bedeckten Kupferoberfläche.



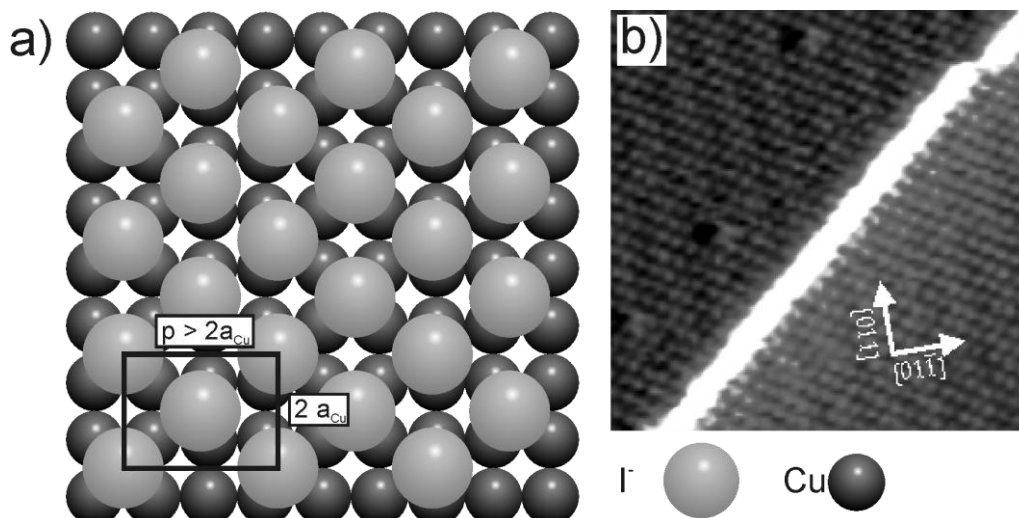
**Abb. 2.8:** Cu(100)-Oberfläche mit Chlorid (a, b) und Bromid (c, d) bedeckt<sup>[18, 54]</sup>

Eine wichtige Besonderheit stellt der Einfluss von adsorbiertem Chlorid und Bromid auf die Morphologie der Elektrodenoberfläche dar. Die Mobilität der Kupferoberflächenatome ist in Gegenwart der Halogenide durch stark komplexbildende Tendenzen erhöht. Defektfreie Terrassen und Stufenkanten hingegen werden durch die Halogenidschicht stabilisiert, so dass die Kupferauflösung nur an Defekten oder definierten Ecken der Stufenkanten stattfindet. Der Abbau einer Terrasse findet z. B. nur Kupferreihe für Kupferreihe statt. Aus dem Massetransport an der Oberfläche resultieren ausgedehnte, glatte Terrassen mit rechtwinkligen Stufenkanten entlang der [100] Orientierung. Den Abschluss einer Stufe bildet dabei immer eine der dicht gepackten Halogenidreihen, so dass auch an der Stufenkante die höchstmögliche Koordination zum Substrat erhalten bleibt. Dieser Prozess der Bildung großer defektfreier Terrassen wird *electrochemical annealing*<sup>[52-55]</sup> genannt und findet insbesondere in Potentialbereichen nahe der Kupferauflösung statt (ca. +100 mV gegen NHE). Er trägt neben der schonenden Probenreinigung im Ultrahochvakuum zur Präparation einer möglichst glatten und damit hochreflektiven Oberfläche bei.

Iodid bildet auf der Cu(100)-Oberfläche ebenfalls eine geordnete Adsorbatphase aus. Die höhere Adsorptionsenthalpie des Iodids gegenüber Chlorid und Bromid gewährleistet, dass auch in Gegenwart dieser eine geschlossene Monolage Iodid auf der Kupferoberfläche adsorbieren kann. Allerdings bedingt der größere Van der Waals Radius, dass sich keine  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur ausbilden kann. Es resultiert eine leichte Gitterfehlانpassung und eine uniaxial größere  $c(p \times 2)$ -Struktur ( $p > 2$ ).<sup>[56, 57]</sup> In Abbildung 2.9 ist ein Strukturmodell der iodidbedeckten Oberfläche skizziert. Die Iodidatome befinden sich in [011] Richtung in äquivalenten Adsorptionsplätzen. Der Abstand innerhalb dieser Reihen beträgt  $2 a_{Cu}$ . In  $[01\bar{1}]$  Richtung unterliegt die Iodidstruktur einer langreichweitigen Modulation, was anhand einer Wellenstruktur in der STM-Aufnahme in Abbildung 2.9 zu erkennen ist. Der Abstand zwischen der 1. und 3. Reihe wird durch den Parameter  $p$ , mit  $p > 2 a_{Cu}$ , beschrieben. Mit negativerem Potential expandiert die Iodidschicht in  $[01\bar{1}]$  Richtung und  $p$  nimmt zu. Durch die uniaxiale Expansion ist die Oberflächenbedeckung ebenfalls potentialabhängig; sie variiert zwischen 0,4 und 0,36 ML. Dieses Phänomen wird im Allgemeinen als Elektrokompensation bezeichnet.

Der Grad der makroskopischen Ordnung nimmt im Vergleich zu Chlorid und Bromid bedeckten Oberflächen rapide ab. Erstaunlicherweise verlaufen auch hier die Stufenkanten entlang der dichtgepackten Iodidreihen und nicht entlang der eigentlich energetisch günstigeren Wellentäler; eine rechtwinklige Strukturierung der Terrassen ist allerdings nur sehr selten zu beobachten.





**Abb. 2.9:** Modell einer Iodid-bedeckten Cu(100)-Oberfläche und EC-STM Aufnahme bei -100 mV (NHE)<sup>[56, 57]</sup>

Neben der Elektrokompression der Struktur müssen beim System Kupfer-Iodid Konzentrationseffekte<sup>[58]</sup>, Strukturumwandlungen bei Potentialen unterhalb -250 mV (NHE)<sup>[57]</sup> und die Bildung von CuI-Schichten auf der Oberfläche bei Potentialen oberhalb von +70 mV (NHE) beachtet werden. Die Wahl des Potentialbereichs, in dem die spektroelektrochemischen Untersuchungen stattfinden sollen, muss daher sorgfältig erfolgen, um die Vergleichbarkeit zu den Systemen mit Chlorid und Bromid zu wahren.

Die an diesen drei anionenmodifizierten Elektrodenoberflächen adsorbierten Viologenschichten treffen geometrisch leicht modifizierte Oberflächen an. Daneben werden die Umgebungen durch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der Halogenide zur Kupferoberfläche variiert (s. Kapitel 2.1.3). Welche Auswirkungen dies insbesondere auf die elektronischen Eigenschaften der organischen Adsorbatschicht hat soll in Kapitel 6 diskutiert werden.

### 2.3.2 Elektrochemie der Viologene

Viologene, bzw. N,N'-disubstituierte-4,4'-Bipyridinium Salze, sind allgemein von großem Interesse. Sie sind elektroaktiv, in drei Oxidationszuständen stabil und besitzen signifikante elektrochrome Resonanz, wodurch sie messtechnisch in ihren Reaktionen sehr gut beobachtbar sind. All das macht sie in den unterschiedlichsten Bereichen einsetzbar. So werden sie in Solarenergie-Speicher-Systemen verwendet, spielen als Elektromediatoren in Herbiziden, Biosensoren und Entwicklern für Fotografien eine wichtige Rolle und werden zur Herstellung von modifizierten



Elektroden, elektrochromen Schreibpapieren und Displays, molekularen Leitungen sowie antibakteriellen Oberflächen genutzt.<sup>[59-68]</sup>

Namensgeber der Viologene war L. Michaelis,<sup>[69]</sup> der den charakteristischen Farbübergang bei Reduktion des Dikations zum Radikalkation untersuchte. Da dieser Vorgang hoch reversibel verläuft, sind diese Verbindungen äußerst interessant für elektrochrome Displays. Viologene sind Elektronenmangelverbindungen und reagieren als „Lewis-Säuren“. Entsprechend vermögen sie als Mediatoren unter normalen Umständen elektroinaktivere Substanzen zu reduzieren (z. B. im Herbizid Paraquat-Dichlorid).<sup>[13]</sup> Ihre intensive Farbigkeit entwickeln die Viologene erst in Verbindung mit elektronenreichen Donorverbindungen (*D*), wie z. B. im purpurrot gefärbten Methylviologen-Hexacyanoferrat. Sowohl Methylviologen (Akzeptor, *A*) als auch Hexacyanoferrat für sich genommen sind farblos.



Die Stärke der Absorbanz ist zudem abhängig von der Konzentration der in der Komplexbildung konkurrierenden Anionen, bzw. von der Ionenstärke *I* der Lösung.<sup>[70]</sup>

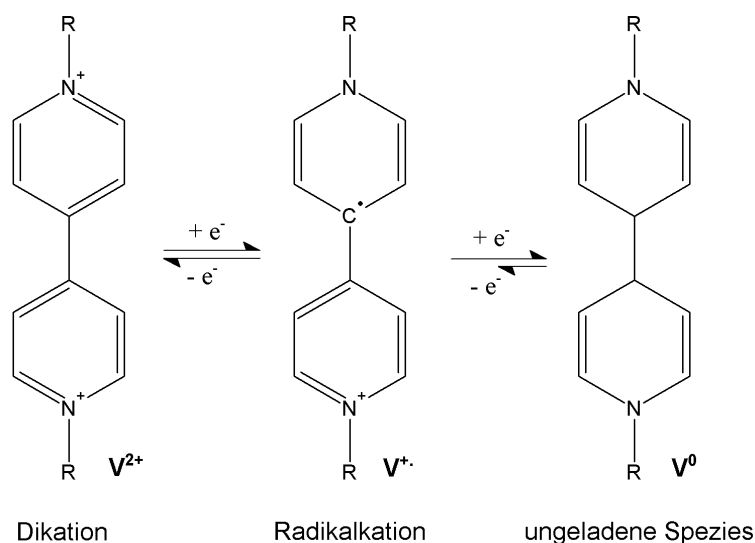
$$\log(Abs) \propto -\log([X^-]) \quad \text{und} \quad \log(K_{CT}) \propto \sqrt{I} \quad (2.8)$$

wobei *X*<sup>-</sup> - Anionenspezies (z. B. Chlorid)

und *K*<sub>CT</sub> – Gleichgewichtskonstante des Chargetransferkomplexes

Abbildung 2.10 zeigt die drei Oxidationszustände und die schematische Elektronenverteilung des Viologens. Der erste Reduktionsschritt vom Dikation zum Radikalkation verläuft reversibel, während der zweite Reduktionsschritt zur neutralen Spezies nicht mehr vollständig reversibel ist, da diese in wässrigen Lösungen teilweise unlösliche Spezies bilden. Die zweifach positiv geladene Spezies zeigt einen aromatischen Charakter, während die einfach reduzierte Spezies eine chinoide Elektronenstruktur aufweist. Das Vorliegen der aromatischen Elektronenstruktur im oxidierten Zustand macht die guten Eigenschaften als Elektronenmediator aus.

N,N'-Alkylsubstituierte Viologene neigen in alkalischen Lösungen zur Dealkylierung, in saurer Umgebung sind sie stabil. Die Substituenten haben auch Einfluss auf die Redox-Potentiale. So bewirkt eine Verlängerung der Alkylkette eine Verschiebung des Reduktionspotentials zu positiveren Potentialen.<sup>[71]</sup> Sie beeinflussen aber auch die Löslichkeit der Radikalkationen und der neutralen Spezies.



**Abb. 2.10:** Oxidationszustände der Viologene

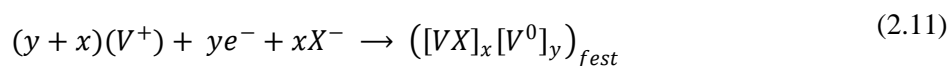
So bilden Alkylviologene mit mehr als 4 Methylgruppen oder Phenylviologene mit Bromid schwer lösliche Filme an der Elektrodenoberfläche, während solche mit kürzeren oder ungesättigten Alkylketten eine höhere Löslichkeit aufweisen.<sup>[13]</sup> Die Bildung schwerlöslicher Spezies in wässrigen Lösungen ist eine Folge von Dis- und Komproportionierungsreaktionen.



Bei genügend hoher Konzentration des Gegenions (X) kann es zur Salzbildung und der Ablagerung an der Elektrode kommen.



Eine ähnliche Reaktion kann bei entsprechend negativen Potentialen und längerer Verweilzeit auch direkt an der Elektrode stattfinden.<sup>[72]</sup>



Ein entsprechendes Phänomen ist auch in elektrochromen Displays zu beobachten und wird hier als „Spotting“ bezeichnet.<sup>[69]</sup> Bei zu negativ gewähltem kathodischem Umkehrpotential und/oder zu langer Verweilzeit unterhalb des Reduktionspotentials treten helle, kristallin wirkende Stellen in den Viologenfilmen auf. Diese Stellen sind nur schwer wieder zu oxidieren.

Eine in dieser Arbeit wichtige Reaktion der Viologene ist die Dimerisierung der Radikalkationen. Trotz der zu erwartenden elektrostatischen Abstoßung der positiv geladenen Radikale führt die Bildung von Dimeren zu stabilen Charge-Transfer-Komplexen in wässrigen Lösungen. Dabei findet die Bindung über Wechselwirkungen der bindenden und nichtbindenden  $\pi$ -Orbitale statt. Die Dimerisierung kann UV/VIS – spektroskopisch verfolgt werden. So findet ein Shift der Absorptionsbande zu kürzeren Wellenlängen statt. Zudem tritt eine zusätzliche, niederfrequente Bande auf. Dies führt zu einer Farbänderung von tiefblau zum charakteristischen Violett des Viologens.<sup>[70]</sup> Die erhöhte Stabilität der Dimere in wässrigen Lösungen ist auf die gute Kompensation der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Bipyridinringen zurückzuführen. Im Gegensatz dazu liegen in organischen Lösungsmitteln vorwiegend Monomere vor. Das Monomer-Dimer-Gleichgewicht wird außerdem durch Substituenten, Konzentration und Temperatur beeinflusst.<sup>[13, 72]</sup>

Neben der Elektrochemie in Lösung wurde auch die Grenzfläche zwischen Viologenlösung und Elektrode in vielen Systemen untersucht. Es ist bekannt, dass Viologene lateral hochgeordnete Phasen an definierten Elektrodenoberflächen wie z. B. Quecksilber, Gold, HOPG und Silber bilden.<sup>[15, 71, 73-76]</sup> Insbesondere Goldoberflächen wurden unter dem Aspekt der Viologenadsorption intensiv untersucht, unter Anderem auch in Form von Orientierungsanalysen mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden wie ATR-, Raman-, UV-Vis-Reflektivitäts- und Absorptions-Spektroskopie.<sup>[74, 75, 77, 78]</sup> Dabei wurde in vielen Fällen auf die Selbstorganisation durch Bindungsbildung mit dem Substrat zurückgegriffen. Thiolgruppen an den Alkylenden der N,N'-alkylsubstituierten Viologene bilden hier einen „Anker“, mit dem eine feste Verbindung zum Goldsubstrat möglich ist. Die lange Hauptmolekülachse ist in diesen Monolagen senkrecht oder mit einem großen Winkel zur Elektrodenoberfläche orientiert.<sup>[77]</sup> Eine nur auf Physisorption beruhende Bindung hingegen findet an anionenmodifizierten Elektroden wie z. B. Kupfereinkristallen statt. Hier bilden sich geordnete Monolagen auf den als Templat wirkenden spezifisch adsorbierten Anionen.<sup>[18, 19, 79, 80]</sup> Dabei ist der Effekt der Elektrodenoberfläche auf das Redox-Verhalten von Interesse und inwiefern diese das Adsorptionsverhalten und die laterale Struktur der Monolage beeinflusst. Viologenmonolagen auf anionenmodifizierten Kupferelektroden sind bisher mittels in situ STM und zyklischer Voltammetrie gut untersucht. Allerdings fehlen für dieses System noch chemische Informationen über die Monolage. So sind insbesondere Rückschlüsse auf den Redox-Zustand und mittlere Orientierung der Moleküle an der Oberfläche aus STM-Aufnahmen eher spekulativer Natur. Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der IR-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie unter Potentialkontrolle in situ Informationen über Orientierung und Redox-Zustand der Moleküle in

Abhängigkeit des anliegenden Potentials zu erlangen. Dabei wurden die Ergebnisse der STM Untersuchungen mit spektroelektrochemisch erlangten kombiniert und zu einem Strukturmodell der Grenzfläche zusammengefügt.

## 3 Theorie der experimentellen Methoden

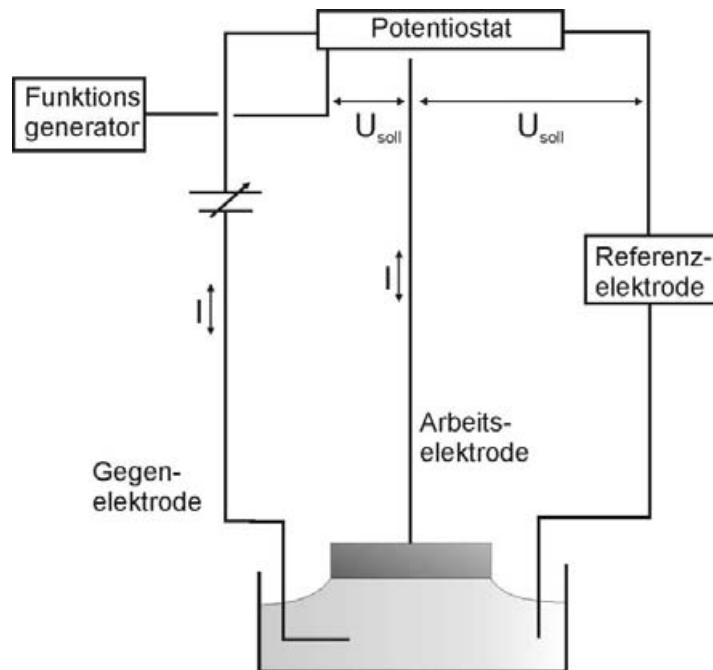
### 3.1 Zyklische Voltammetrie

Die Elektrochemie befasst sich mit der Wirkung des elektrischen Feldes auf chemische Systeme. Im Speziellen können Untersuchungen an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche unternommen und Rückschlüsse auf elektrochemische Prozesse an dieser, wie Elektronentransfer, Kinetiken, spezifische Adsorption oder Bildung und Aufhebung von Oberflächenrekonstruktion gezogen werden. Die zyklische Voltammetrie ist in diesem Zusammenhang eine potentiodynamische Messmethode, die zur ersten Charakterisierung unbekannter elektrochemischer Systeme eingesetzt werden kann. Im Folgenden soll nur eine kurze Einführung in diese Messtechnik gegeben werden. Detaillierte Informationen finden sich in der Literatur.<sup>[38, 81]</sup>

Die Zyklische Voltammetrie (*Cyclic Voltammetry*, CV) erfordert die Verwendung einer Dreielektrodenanordnung. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 3.11 skizziert. Die Probe dient als Arbeitselektrode. Weiterhin ragen eine Gegen- und eine Referenzelektrode in die Messzelle. Gemessen wird der Potentialabfall zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyten. Die Referenzelektrode muss hochohmig mit der Arbeitselektrode verbunden sein, um Messwerte unabhängig vom Spannungsabfall an der Gegenelektrode zu erhalten. Die Kontrolle des Potentials an der Arbeitselektrode übernimmt ein Potentiostat. Über einen elektronischen Regelkreis wird der Stromfluss durch die Arbeits- und Gegenelektrode so eingestellt, dass die Potentialdifferenz  $U_{ist}$  mit der von einem Funktionsgenerator vorgegebenen Spannung  $U_{soll}$  übereinstimmt. Die Aufnahme eines CV's erfolgt durch Variation des an der zu untersuchenden Elektrode anliegenden Potentials in einem dreieckförmigen Verlauf mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit  $v$  ( $\text{mV s}^{-1}$ ) zwischen einem kathodischen und einem anodischen Umkehrpunkt. Die Vorschubgeschwindigkeit liegt typischerweise zwischen  $1 \text{ mV s}^{-1}$  und  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; zu hohe Vorschubgeschwindigkeiten bewirken meist eine ungünstig hohe Aufladung der Doppelschicht. Das Potentialfenster wird in der Regel von der Wasserstoffentwicklung in kathodischer bzw. von der Probenkorrosion in anodischer Richtung

### 3.1 Zyklische Voltammetrie

begrenzt. Der resultierende Strom wird, dividiert durch die Elektrodenoberfläche, als Stromdichte  $J$  ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) in Abhängigkeit des angelegten Potentials detektiert, welche für das System in Form und Lage charakteristische Maxima und Minima aufweist.



**Abb. 3.11:** Schema der Dreielektrodenanordnung

Allgemein kann unterschieden werden zwischen Prozessen an der Elektrodenoberfläche und Prozessen in Lösung. Findet der zu untersuchende Elektronentransfer nur zwischen der Elektrode und der an ihrer Oberfläche adsorbierten Reaktanden statt, so zeichnet sich dies in symmetrischen Stromwellen, deren Stromspitzen  $I_p$  direkt proportional zur Vorschubgeschwindigkeit sind, aus. Die Integration der Stromwelle ermöglicht die Berechnung der Ladungsumsatzdichte  $Q$  ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ ) des jeweiligen Oberflächenprozesses.

$$Q = \frac{1}{v} \int_{U_1}^{U_2} J(U) dU \quad (3.1)$$

Mit Hilfe der Ladungsumsatzdichte  $Q$  ergibt sich wiederum die Oberflächenbedeckung:

$$\Gamma = \left| \frac{Q}{zF} \right| \quad (3.2)$$

mit  $F$  – Faraday Konstante ( $\text{C mol}^{-1}$ ),

$z$  – Anzahl Elektronen pro Reaktion.

Reduktions-Oxidations-Prozesse in Lösung, bzw. diffusionskontrollierte Prozesse, zeichnen sich durch unsymmetrische Stromwellen und eine Signalseparation zwischen anodischem und kathodischem Prozess aus. Wie auch bei Oberflächenprozessen, zeigt die Intensität  $I_p$  der Stromwellen eine Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit, allerdings entsprechend der Randles-Sevcik-Gleichung:

$$I_p \sim \sqrt{v} \quad (3.3)$$

Die Größe der Signalseparation und die Form der Stromwellen lassen eine Interpretation hinsichtlich der Reversibilität des Elektronentransferprozesses zu. Reversible Prozesse zeichnen sich durch eine von der Vorschubgeschwindigkeit unabhängige Signalposition aus, deren Differenz unter Standardbedingungen  $\Delta E$  59/z mV beträgt.<sup>i</sup> Irreversible bzw. stark kinetisch gehemmte Prozesse hingegen weisen eine Abhängigkeit der Signalposition ( $E_p$ ) von der Änderung des Potentials auf.

$$U_p \sim \ln v \quad (3.4)$$

Im Fall vollständig irreversibler Prozesse ist die jeweilige Rückreaktion nicht detektierbar. Ein solcher Strom-Potential-Verlauf kann aber auch auf eine dem Elektronentransfer folgende chemische Reaktion im Volumen zurückzuführen sein. Finden im untersuchten Potentialfenster Elektronentransferreaktionen sowohl an der Oberfläche als auch in der Lösung statt, so finden sich die Signale der adsorbierten Spezies auf der negativen oder positiven Flanke der Stromwellen des asymmetrischen Signales der in Lösung befindlichen Spezies. Ein Shift des Oberflächenprozesses zu negativeren bzw. positiveren Potentialen im Vergleich zum Volumenprozess ist einer Stabilisierung der oxidierten bzw. reduzierten Form an der Oberfläche geschuldet.

---

<sup>i</sup> Dieser Wert ergibt sich auf Grundlage der Nernstschen Gleichung.<sup>[82]</sup> So ist der Mittelwert der Maximalstromdichtepotentiale der zyklischen Voltammetrie ( $E_{1/2}$ ) berechenbar aus der Standardzellspannung ( $E_0$ ) und dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{red}}$ ,  $D_{\text{ox}}$ )

der an der Reaktion beteiligten Spezies:  $E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}}}$

mit  $z$  – Anzahl der übertragenen Elektronen pro Formelumsatz. Aus  $E_{1/2}$  ergibt sich das Potential der Maximalstromdichte im kathodischen Lauf ( $E_p$ ) bzw. anodischen Lauf ( $E_A$ ) zu:

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{zF} \quad \text{und} \quad E_A = E_{1/2} + 1,109 \frac{RT}{zF}$$

### 3.2 Infrarotspektroskopie im Reflektionsmodus

In den letzten Jahrzehnten haben spektroskopische Methoden in der Elektrochemie eine enorme Entwicklung vollzogen. In situ IR Spektroskopie ist zu einer wertvollen Methode zur Untersuchung von Orientierung und Konformation adsorbierter Ionen und Moleküle geworden. Mit ihrer Hilfe lassen sich ebenso Produkte und Intermediate von Prozessen an Elektroden identifizieren wie auch die Kinetik der an diesen stattfindenden Prozesse messen. Neben den „nichtlinearen“ spektroskopischen Methoden wie *Sum Frequency Generation* (SFG)<sup>[83-85]</sup> und *Second Harmonic Generation* (SHG)<sup>[86, 87]</sup> sind eine Vielzahl von „linearen“ Spektroskopiearten an Grenzflächen entwickelt worden. Der Begriff der Linearität beschreibt hierbei die Proportionalität der Signalstärke zur eingestrahnten Intensität  $I$ . Bei Verwendung von Lasern sehr hoher Intensität kann es zu nicht linearen Effekten durch stimulierte Emission kommen; die Signalstärke ist proportional zu  $I^x$  ( $x \neq 1$ ). Spektroskopiearten in denen keine zusätzliche Emission angeregt wird nennen sich linear, da sich hier die Signalstärke direkt proportional zu  $I$  verhält. Dabei stellt allein die Infrarot Spektroskopie ein breites Spektrum an Messmethoden wie z.B. die *Infrared Reflection Absorption* Spektroskopie (IRRAS)<sup>[88-90]</sup>, die *Subtractively Normalized Interfacial FT-IR* Spektroskopie (SNIFTIRS)<sup>[91, 92]</sup> und die *Surface Enhanced IR Absorption* Spektroskopie (SEIRAS)<sup>[93, 94]</sup> sowie diverse technische Abwandlungen bereit.

Als zentrale Untersuchungsmethoden wurden in dieser Arbeit sowohl die IRRAS als auch SNIFTIR Spektroskopie im externen Reflektionsmodus verwendet. Auf die theoretischen Grundlagen soll im Folgenden eingegangen werden.

#### 3.2.1 Die Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist eine einfache und oft genutzte Methode zur Aufklärung und Untersuchung der Struktur vorwiegend organischer Moleküle. Sie nutzt die selektive Absorption<sup>i</sup> von Infrarotstrahlung durch chemische Substanzen. Die Molekülspektroskopie im infraroten Spektralbereich beruht auf der Anregung von Molekülschwingungen, in deren Folge der anregenden Infrarotstrahlung spektral selektiv Energie entzogen und von der zu untersuchenden Substanz absorbiert wird. Die Darstellung der absorbierten Intensität über der für die Energie der optischen

---

<sup>i</sup> Die seltener genutzte Technik der IR-Emissionsspektroskopie soll hier nicht betrachtet werden.



Strahlung stehenden Wellenzahl<sup>i</sup> wird als Infrarotspektrum bezeichnet. Die IR-Spektroskopie umfasst im weitesten Sinn den Spektralbereich von etwa  $40\text{ cm}^{-1}$  bis  $12820\text{ cm}^{-1}$  ( $250\text{ }\mu\text{m}$  –  $780\text{ nm}$ ). Meist wird der Begriff IR-Spektroskopie jedoch als Synonym für MIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot) verwendet, der nur den Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $25\text{ }\mu\text{m}$  –  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ) umfasst.<sup>[95]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch, limitiert durch den Detektor und das verwendete  $\text{CaF}_2$ -Prisma, nur der MIR-Bereich oberhalb von etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$  untersucht.

#### Grundlagen und Auswahlregeln:

Moleküle sind keine starren Verbindungen von Atomen. Sie befinden sich vielmehr ständig in Schwingung und ändern dabei Bindungslängen und Bindungswinkel. Im Fall von niederenergetischer Anregung lässt sich die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls in Anlehnung an die klassische Mechanik durch den harmonischen Oszillator beschreiben. Die potentielle Energie der Atome während der Schwingung wird durch eine parabolische Näherung wiedergegeben (Abb. 3.12 a)). Die Abstände der Schwingungszustände  $v$  sind äquidistant, und nur Schwingungsübergänge mit  $\Delta v = \pm 1$  sind erlaubt.<sup>[96]</sup>

Für hochangeregte Moleküle ist diese Näherung nicht mehr gültig. Phänomene wie z.B. die Dissoziation des Moleküls bei Einstrahlung genügend hoher Energie sind nicht mehr durch den harmonischen Oszillator erklärbar. Eine bessere Beschreibung liefert das Modell des anharmonischen Oszillators (Abb. 3.12 b)). Der Potentialverlauf ist asymmetrisch und nähert sich bei genügend großem Abstand asymptotisch der Dissoziationsgrenze  $D$  an. Desweiteren nehmen die Abstände der Schwingungsniveaus mit zunehmender Energie ab.<sup>[97]</sup>

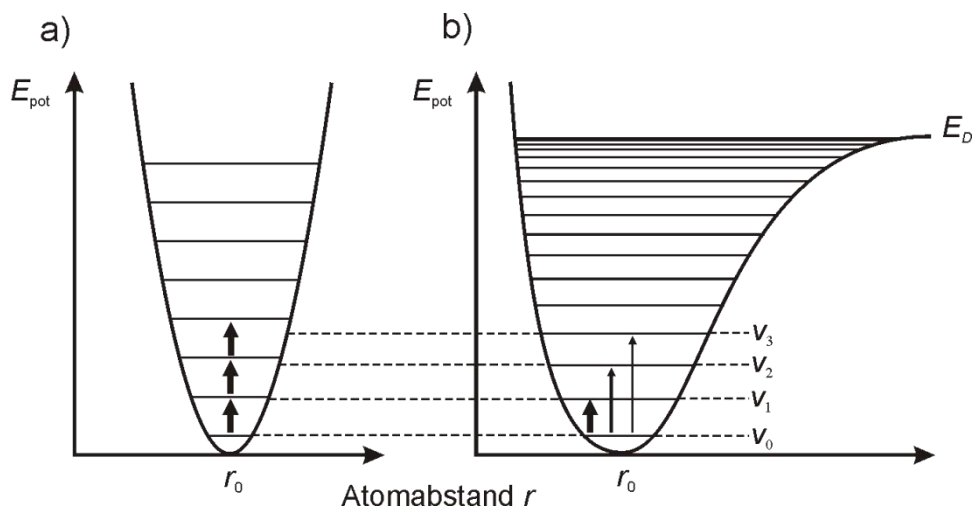
Aus der Quantentheorie lässt sich die Energie der diskreten Zustände bei Anharmonizität mit

$$E(v) = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.5)$$

beschreiben, wobei  $\nu_0$  als Schwingungsfrequenz,  $v$  als Schwingungsquantenzahl und  $\chi_e$  als die Anharmonizitätskonstante definiert ist.

---

<sup>i</sup> Die Wellenzahl ist der Kehrwert der Wellenlänge und wird in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.



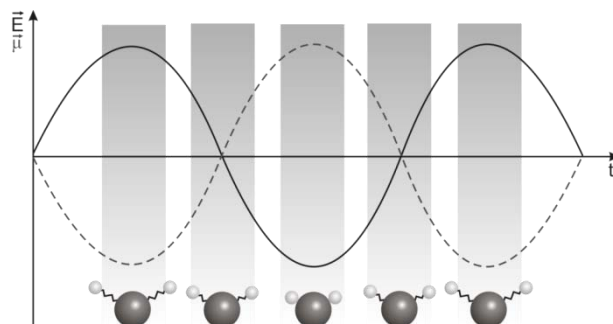
**Abb. 3.12:** Energiediagramm eines a) harmonischen und b) anharmonischen Oszillators;  $r$  stellt den Abstand der beiden Massen zueinander dar,  $r_0$  ist der Gleichgewichtsabstand,  $D$  ist die Dissoziationsenergie des Moleküls. Die Pfeile im Diagramm zeigen die Schwingungsübergänge, die Dicke deutet die Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Übergangs an.<sup>[96]</sup>

Der Schwingungszustand  $v_0$  wird als Grundzustand bezeichnet. Bei Raumtemperatur hat der Grundzustand die größte Besetzungswahrscheinlichkeit und ist der Ausgangszustand der meisten Schwingungsanregungen. Die Anharmonizität hat zur Folge, dass auch Schwingungsübergänge mit  $\Delta v > \pm 1$  erlaubt sind. Der Übergang von  $v_0$  nach  $v_1$  ist die Grundschiwingung. Übergänge in höhere Schwingungszustände werden als Oberschwingungen bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge und damit die Intensität der Absorptionsbanden nimmt mit zunehmender Größe des Quantensprungs stark ab (Abb. 3.12 b)). Schwingungsübergänge aus anderen Zuständen als dem Grundzustand sind vernachlässigbar. Besitzen Grund- und Oberschwingungen verschiedener Schwingungsformen die gleiche Energie, sind also zufällig entartet, spaltet sich die Absorptionsbande in zwei Banden ähnlicher Intensität auf. Dieses Phänomen wird als Fermi-Resonanz bezeichnet.<sup>[98]</sup>

#### Molekülschwingungen:

Die Anregung von Molekülschwingungen basiert auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Elektronen der Moleküle (Abb. 3.13). Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein eines dynamischen Übergangsdipolmoments (*transition dipol moment*, TDM), das sich aus der Differenz der dynamischen Dipolmomente des Grundzustands und des angeregten Zustands ergibt.<sup>[98]</sup> Dadurch ist auch die Anregung von Schwingungen in einem Molekül möglich, das im Grundzustand kein Dipolmoment besitzt. Voraussetzung dafür ist

lediglich die Änderung des Dipolmoments. Übergänge, die keine Änderung des Dipolmoments hervorrufen, sind IR-inaktiv.



**Abb. 3.13:** Wechselwirkung zwischen E-Vektor der einfallenden IR-Strahlung und Dipolmoment des Moleküls

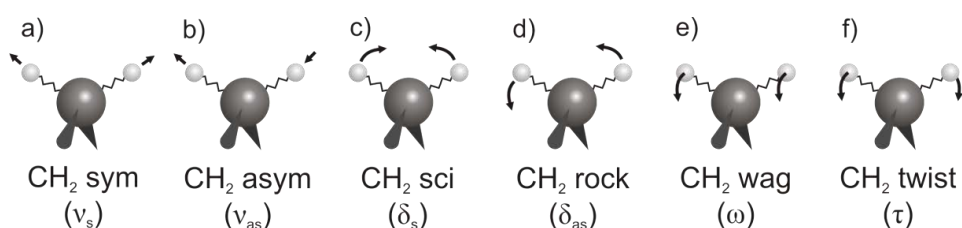
Art und Anzahl der Schwingungen hängen vom Aufbau des Moleküls oder der jeweiligen funktionellen Gruppe ab. Ein nicht linear aufgebautes Molekül aus  $N$  Atomen besitzt  $3N-6$  interne Schwingungsfreiheitsgrade, ein lineares Molekül hingegen  $3N-5$ .<sup>[88]</sup> Die darauf beruhenden Schwingungen werden als Grundschrwingungen bezeichnet. Bei mehratomigen Molekülen koppeln in allgemeinen Koordinatensystemen die verschiedenen Schwingungsbewegungen miteinander. Deshalb wählt man zu deren Betrachtung die Koordinaten so, dass die einzelnen Schwingungen nicht miteinander wechselwirken. Dann ergeben sich Normalschwingungen in Normalkoordinaten, wobei die Normalschwingungen durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet sind:<sup>[98]</sup>

- Jede Normalschwingung verhält sich wie ein vom Rest des Moleküls unabhängiger harmonischer Oszillator (bei Vernachlässigung der Anharmonizität bei geringer Anregung).
- Die Normalschwingungen tauschen untereinander keine Energie aus; sie sind zueinander orthogonal. Entsprechend folgt, dass sie unabhängig voneinander angeregt werden können.
- Der Schwerpunkt des Moleküls ist in Ruhe.
- Sie können nach ihren Bewegungsrichtungen relativ zu den Atomen des Moleküls weiter in drei Hauptschwingungsarten unterteilt werden:
  - Streck- oder Valenzschwingungen ( $\nu$ ): Schwingungen entlang der Bindungskordinaten zwischen benachbarten Atomen.
  - Deformationsschwingungen ( $\delta$ ): Schwingungen, bei denen sich die Bindungswinkel (dreier) benachbarter Atome ändern. Dabei

unterteilt man zusätzlich in Deformationsschwingungen in (i.p., *in plane*) oder orthogonal (o.o.p., *out of plane*) zu der durch den jeweiligen Bindungswinkel definierten Ebene.

- Torsions- ( $\tau$ ) und Nickschwingungen ( $\omega$ ): Schwingungen, bei denen die Bindungswinkel (vierer) benachbarter Atome tordieren. Die Torsion erfolgt in der mittleren Bindung.

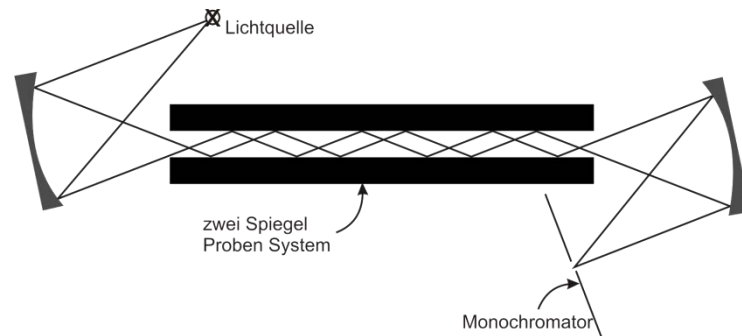
Als klassisches Beispiel von Schwingungen in organischen Molekülen sind in Abbildung 3.14 die Schwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe aliphatischer Kohlenwasserstoffe dargestellt.



**Abb. 3.14:** Schwingungen der Methylengruppe: a) symmetrische und b) asymmetrische Streckschwingung, c) Scherschwingung (*scissoring*), d) Pendelschwingung (*rocking*), e) Nickschwingung (*wagging*) und f) Torsionsschwingung (*twisting*)<sup>[99]</sup>

#### 3.2.2 Reflektionsmethoden

Neben der Standardtechnik, die Proben in Transmission zu messen, wurden in den letzten Jahrzehnten Techniken entwickelt, IR-Spektren unter Reflektion des IR-Strahls an Grenzflächen aufzunehmen. Die Entwicklung der IR-Reflektions-Absorptions Spektroskopie an Metalloberflächen begann mit der Arbeit von Francis und Ellison, die Monolagen verschiedener Stearate auf Metallspiegeln untersuchten.<sup>[100]</sup> Dabei war der mit der Monolage präparierte Spiegel einem zweiten Spiegel gegenüber so angebracht, dass der IR-Strahl über mehrfache Reflektion zwischen diesen hindurch geleitet werden konnte (Abb. 3.15). Mehrfaches Durchstrahlen der Monolage verstärkte dabei das Absorptionssignal und ermöglichte trotz limitierter Empfindlichkeit damaliger Detektoren die Aufnahme von Reflektionsspektren.

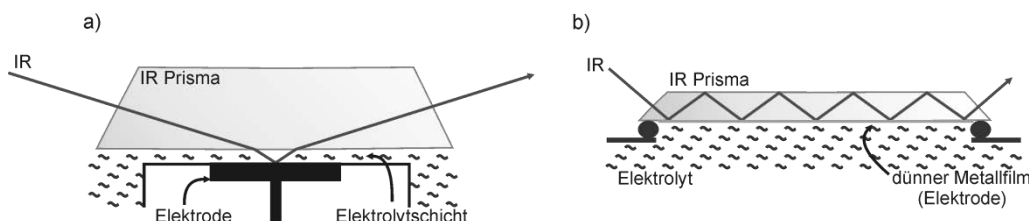


**Abb. 3.15:** Schematischer Aufbau des Zwei-Spiegel-Systems<sup>[101]</sup>

Greenler lieferte etwas später den theoretischen Hintergrund zur Reflexion an Metalloberflächen<sup>[101-103]</sup> und ermöglichte so die Optimierung der experimentellen Parameter, so dass neben Metall/Gas-Grenzflächen auch Gas/Lösungs-<sup>[104]</sup> und Metall/Lösungs<sup>[105, 106]</sup>-Grenzflächen untersucht werden konnten. Informationen, die aus den Reflexionsspektren gewonnen werden können, sind:<sup>[107]</sup>

- Identifikation der molekularen Spezies an der Elektrodenoberfläche
- Struktur und Orientierung innerhalb der Adsorbatschicht
- Stärke und Natur der Metall-Adsorbat Bindung über Frequenz-Shifts oder zusätzlich auftretende Banden (Metall-Adsorbat-Schwingungen)
- Homogenität und Ordnung in der Adsorbatschicht (Signalbreite)
- Energietransport zwischen Metall und Adsorbat (symmetrische Dämpfung des Signals)
- Dipol-Oberflächen-Wechselwirkungen.

Das Hauptproblem bei der Untersuchung von Metall/Lösungs-Grenzflächen mittels IRRAS stellt die starke Absorption der IR-Strahlung durch den wässrigen Elektrolyten im Gegensatz zur äußerst geringen Absorptionsintensität (bis zu 0,1%) der adsorbierten Monolage dar. Um diese Schwierigkeit zu umgehen gibt es grundsätzlich zwei experimentelle Möglichkeiten: die externe Reflexion, wobei der IR-Strahl durch den Elektrolyten hindurch auf das reflektierende Medium geleitet wird und die multiple interne Reflexion; hier verläuft der IR-Strahl unter Mehrfachreflektion innerhalb des Prismas. Abbildung 3.16 zeigt schematisch beide Messaufbauten.



**Abb. 3.16:** Schematischer Aufbau der a) externen Reflektionsgeometrie und b) der multiplen internen Reflektionsgeometrie

Dabei weist die zweite Methode zunächst viele Vorteile auf. Bei der internen Reflektion, auch *Attenuated Total Internal Reflection* (ATR) genannt, dringt der Strahl in das IR-Fenster ein und erfährt an der Fenster/Lösungs-Grenzfläche Totalreflektion. Nur ein verschwindend geringer Teil der Strahlung dringt dabei bis zu  $1\ \mu\text{m}$  tief in die Lösung ein, wodurch diese Methode auch eine hohe Oberflächensensitivität aufweist. Für Experimente unter Potentialkontrolle kann ein dünner Metallfilm auf das Prisma aufgebracht werden. Neben der Signalverstärkung durch mehrfache Reflektion an der Probengrenzfläche kann ein möglichst rauer Metallfilm das elektrische Feld des IR-Strahls an der Grenzfläche verstärken. Dabei werden auf dem Prisma aufgebrachte Nanopartikel durch das eingestrahlte elektrische Feld polarisiert. Es resultiert ein in etwa 10-mal größeres elektromagnetisches Feld an der Oberfläche im Vergleich zum eingestrahnten Feld (SEIRAS).<sup>[108]</sup>

Aller Vorteile zum Trotz kann ATR nicht zur Untersuchung von Adsorbaten an Metalleinkristallen mit definierten Oberflächen genutzt werden. Auf den rauen Metallfilmen des SEIRAS-Aufbaus ist keine hochgeordnete Adsorption der organischen Moleküle zu erwarten. Desweiteren ist es schwierig, ein Model der Grenzfläche zu berechnen und damit auch die genaue Orientierung der Moleküle an der Elektrodenoberfläche. Um die Absorption des Elektrolyten im Hintergrund so gering wie möglich zu halten, wird in der Praxis mit Dünnschichtzellen gearbeitet. Die Elektrolytschicht zwischen Prisma und Elektrode, die der IR-Strahl zweimal durchdringen muss, wird auf wenige  $\mu\text{m}$  begrenzt. In dieser Anordnung kann die Elektrolytschicht als nahezu geschlossenes System angesehen werden. Diffusion zwischen der Lösung dieser und dem den Kristall umgebenden Elektrolyten ist vernachlässigbar gering. Dieser Aufbau bringt allerdings einige experimentelle Einschränkungen mit sich. So birgt bei Faradayschen Prozessen ein hoher Elektrolytwiderstand Probleme. Dazu sind dynamische Prozesse nur bedingt untersuchbar, da die Reaktion nicht gleichzeitig über die gesamte Fläche der Elektrode von statten geht, sondern von den Rändern an zur Mitte hin voranschreitet. Dies macht sich auch in einer entsprechend langsamen Gleichgewichtseinstellung mit dem den Rest der Zelle ausfüllenden Elektrolyten bemerkbar. Schnelle Reaktionen bzw. deren

Kinetiken sind somit nicht messbar. Weiterhin ist besonders bei Reaktionen mit Gasentwicklung Vorsicht geboten, da sie sowohl die spektroskopischen, als auch die elektrochemischen Messungen empfindlich stören können.

Im Folgenden soll der theoretische Hintergrund der Reflektions-Absorptions-Spektroskopie, die in dieser Arbeit verwendet wurde, erläutert werden. Grundlegende Arbeiten hierzu finden sich in den Veröffentlichungen von Hansen<sup>[109]</sup> und Lipert<sup>[110]</sup>. Eine gute Zusammenfassung aller relevanten Zusammenhänge ist zudem in „*Diffraction and Spectroscopic Methods in Electrochemistry*“<sup>[111]</sup> sowie in der Dissertationsschrift von Zamlynny<sup>[112]</sup> zu finden.

### 3.2.3 Reflektion, Brechung und Absorption an einer Zweiphasengrenze isotroper Medien

Infrarote Strahlung ist eine transversale elektromagnetische Welle. Diese besteht aus einer elektrischen und einer magnetischen Komponente (Abb. 3.17). Die elektrische Feldstärke ist definiert als ein senkrecht zur Ausbreitungsrichtung  $x$  stehender Vektor  $E$ , wohingegen die magnetische Induktion durch einen Vektor  $B$  gegeben ist, der senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und senkrecht zum Vektor  $E$  steht.<sup>[113]</sup>



**Abb. 3.17:** Richtung des elektrischen ( $E$ ) und magnetischen ( $B$ ) Feldes in Bezug auf die Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Strahlung

Eine elektromagnetische Welle linear polarisierten Lichts, deren Ausbreitungsrichtung entlang der  $x$ -Achse im Vakuum verläuft, kann durch eine Wellengleichung beschrieben werden, die die elektrische Feldstärke in Verbindung mit einer frei wählbaren Zeit  $t$  und einer Ausbreitungsstrecke  $x$  setzt:

$$E = E_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \delta - \omega t\right) = \operatorname{Re}\left\{E_0 \exp\left[-i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \delta - \omega t\right)\right]\right\} \quad (3.6)$$

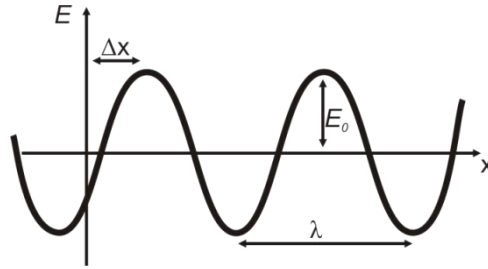
Dabei sind  $E_0$  die maximale Amplitude des elektrischen Feldes und  $\lambda$ ,  $\omega$  und  $\delta$  die Wellenlänge, Winkelfrequenz und Phasenverschiebung.  $\omega$  steht mit der Frequenz  $\nu$

### 3.2 Infrarotspektroskopie im Reflektionsmodus

(Anzahl der Wellen pro Zeiteinheit) und  $\delta$  mit der Verschiebung  $\Delta x$  von  $E_0$  in Bezug auf den Koordinatenursprung in Beziehung (Abb. 3.18).

$$\omega = 2\pi\nu \quad (3.7)$$

$$\delta = \Delta x \, 2\frac{\pi}{\lambda} \quad (3.8)$$



**Abb. 3.18:** Räumliche Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke einer elektromagnetischen Welle im Vakuum mit Ausbreitungsrichtung entlang der x-Achse

Breitet sich die Welle nicht im Vakuum, sondern in einem absorbierenden Medium aus, erfährt die Amplitude eine exponentielle Schwächung mit zunehmender zurückgelegter Strecke. In der Wellengleichung wird dies durch einen Dämpfungs- oder Absorptionskoeffizienten  $k$  berücksichtigt. Des Weiteren erfolgt beim Eintritt in ein solches Medium eventuell eine Änderung der Ausbreitungsrichtung. Dies wird durch einen Brechungsindex  $n$  berücksichtigt, der als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Medium zu der im Vakuum definiert ist.<sup>[114]</sup>

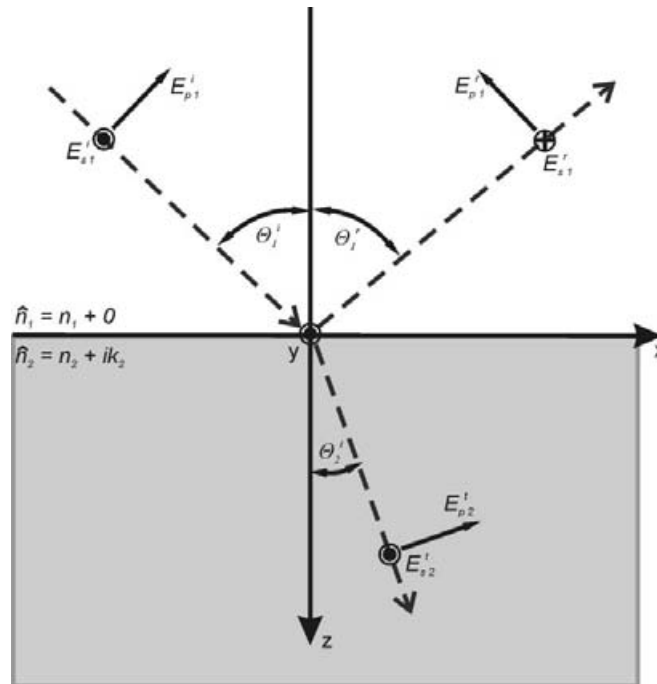
$$E = \text{Re} \left\{ E_0 \exp \left[ -i \left( \frac{2\pi n}{\lambda} x + \delta - \omega t \right) \right] \exp \left( -\frac{2\pi k}{\lambda} x \right) \right\} \quad (3.9)$$

$n$  und  $k$  sind Komponenten des komplexen Brechungsindex  $\hat{n}$  des durchstrahlten Mediums. Dieser teilt sich in einen Real- ( $\text{Re}$ ) und einen Imaginärteil ( $\text{Im}$ ) auf, welche auf Grund von anormaler Dispersion unmittelbar voneinander abhängen. Diese Dispersion tritt in Wellenzahlbereichen auf, in denen das brechende Medium absorbiert. Mit  $\hat{n} = n + ik$  kann die Wellengleichung vereinfacht werden zu:

$$E = \text{Re} \left\{ E_0 \exp \left[ -i \left( \frac{2\pi \hat{n}}{\lambda} x + \delta - \omega t \right) \right] \right\} \quad (3.10)$$

Trifft elektromagnetische Strahlung auf eine glatte Phasengrenzfläche zweier isotroper nicht magnetischer Medien mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften, so wird ein Teil der Strahlung reflektiert und ein Teil in das Medium hinein gebrochen. Abbildung 3.19 zeigt schematisch den Strahlengang.





**Abb. 3.19:** Reflexion und Brechung elektromagnetischer Strahlung an der Phasengrenzfläche zwischen transparentem und absorbierendem Medium. Gestrichelte Linien kennzeichnen den Strahlengang, Pfeile zeigen den Vektor des  $p$ -polarisierten Lichts in der Einfallsebene,  $\odot$  und  $\bullet$  den Vektor des  $s$ -polarisierten Lichts, der aus der Ebene hervorsteht bzw. zurückweicht.<sup>[115]</sup>

Die  $x$ - und  $z$ -Achse liegen in der Einfallsebene, während die  $y$ -Achse senkrecht zu dieser steht. Die gestrichelte Linie beschreibt den Strahlengang der eingestrahnten und reflektierten bzw. transmittierten Strahlung. Die Einfallsebene wird durch den einfallenden und reflektierten Strahl sowie der Normalen zur Grenzfläche aufgespannt. Der Einfallswinkel  $\theta_1^i$  ist gleich dem Reflektionswinkel  $\theta_1^r$ . Der Brechungswinkel hingegen wird über das Brechungsgesetz nach Snellius festgelegt:

$$n_2 \sin \theta_2^t = n_1 \sin \theta_1^i \quad (3.11)$$

Eine quantitative Aussage über die Intensitäten der einfallenden, reflektierten und transmittierten Strahlung erlauben die auf der Maxwell-Theorie basierenden Reflektions- und Transmissionskoeffizienten ( $r$  und  $t$ ) nach Fresnel. Dabei wird der einfallende Strahl in zwei linear polarisierte Komponenten aufgeteilt, nämlich in den zur Einfallsebene parallelen ( $p$ -polarisierten) und in den zur Einfallsebene senkrechten ( $s$ -polarisierten) Anteil. Die Reflektions- und Transmissionskoeffizienten können dann separat für die Komponenten berechnet werden.

$$r_s = \frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_1 + \xi_2} \quad (3.12)$$

$$t_s = \frac{2\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} \quad (3.13)$$

$$r_p = \frac{\hat{n}_2^2 \xi_1 - \hat{n}_1^2 \xi_2}{\hat{n}_2^2 \xi_1 + \hat{n}_1^2 \xi_2} \quad (3.14)$$

$$t_p = \frac{2\hat{n}_2^2 \xi_1}{\hat{n}_2^2 \xi_1 + \hat{n}_1^2 \xi_2} \quad (3.15)$$

$$\text{mit } \xi_j = \hat{n}_j \cos \theta_j^t = \sqrt{\hat{n}_j^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_j^t} = \text{Re } \xi_j + i \text{Im } \xi_j$$

Die Gl. (3.12)-(3.15) werden als Fresnel-Gleichungen<sup>[116]</sup> bezeichnet. Sie ermöglichen die Berechnung des Reflektions-  $R$  und Transmissionsgrades  $T$ , welcher jeweils das Verhältnis der Intensität der reflektierten bzw. transmittierten Strahlung zur eintreffenden Strahlung wiedergibt.

$$R_s = \frac{I_{s1}^r}{I_{s1}^i} = |r_s|^2 \quad (3.16)$$

$$T_s = \frac{I_{s2}^t}{I_{s1}^i} = \frac{\text{Re}(\xi_2)}{\xi_1} |t_s|^2 \quad (3.17)$$

$$R_p = \frac{I_{p1}^r}{I_{p1}^i} = |r_p|^2 \quad (3.18)$$

$$T_p = \frac{\text{Re}(\xi_2/\hat{n}_2^2)}{\xi_1/\hat{n}_2^2} |t_p|^2 \quad (3.19)$$

Optische Effekte beeinflussen bei Absorption in einem Medium nicht nur die Intensität, sondern auch die Reflektivität an der Grenzfläche in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge, da die Intensität des Lichts bei Reflektion in direktem Zusammenhang mit  $k$  und damit auch mit  $n$  (Gl. 3.9) steht. Solche Änderungen der Reflektivität über eine Absorptionsbande führen zu Verzerrungen der Bandenform und des Bandenshifts im Vergleich zum Transmissionsspektrum. Neben der Wellenlänge der Strahlung zeigt die Reflektivität ebenfalls eine Abhängigkeit von der Polarisierung bzw. der Orientierung des elektrischen Feldes. Diese Abhängigkeit soll zunächst näher erläutert werden.

#### Oberflächenauswahlregel bei Reflektion an polarisierbaren Oberflächen:

Metalle haben durch ihre frei beweglichen Elektronen sehr gut polarisierbare Oberflächen. Werden die Elektronen durch Anlegen eines elektrischen Feldes kurzzeitig lokal verschoben, führt die Ladungstrennung zu einem rücktreibenden elektrischen Feld, welches die Elektronen in Richtung ihrer ursprünglichen Lage beschleunigt. Sie schießen jedoch über diese Ausgangslage hinaus. Das Resultat ist eine wiederholte Ladungstrennung, die wiederum ein elektrisches Feld induziert,

welches die Elektronen in Richtung der Ruhelage beschleunigt. Aus dieser Hin- und Herbewegung der Elektronen resultiert eine Schwingung mit einer bestimmten Frequenz, der Plasmafrequenz. Trifft eine elektromagnetische Welle mit einer Frequenz kleiner als die der Plasmafrequenz auf ein Metall, wird diese Welle nicht in das Metall eindringen, da die Elektronen dem elektrischen Feld schnell genug folgen können und ein Gegenfeld aufbauen. Die Welle wird vom Metall absorbiert. Anders verhält es sich bei elektromagnetischen Wellen mit Frequenzen, die größer als die Plasmafrequenz sind. Derartige Wellen können in das Metall eindringen. Die Frequenzgrenze ist abhängig vom Metall und liegt meist im tiefen UV-Bereich (100 – 200 nm).

Was mit dem IR-Strahl an der Metalloberfläche geschieht, ist von entscheidender Bedeutung für die IRRAS. Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, lässt sich der Vektor der elektrischen Feldstärke in zwei Komponenten, parallel  $E_p$  und senkrecht  $E_s$  zur Einfallsebene, zerlegen. Diese Komponenten entsprechen dem  $p$ -polarisierten (parallel) und dem  $s$ -polarisierten (senkrecht) Licht. Es wird der Punkt auf der Metalloberfläche betrachtet, an dem die Welle auftrifft. Dort wirken  $E_p$  und  $E_s$  auf die frei beweglichen Elektronen im Metall. Es kommt zu Ladungsverschiebungen, in Folge derer sich ein elektrisches Feld an der Metalloberfläche aufbaut.  $E_s$  verschiebt die Elektronen parallel zur Oberfläche. Das erzeugte Feld ist dem äußeren Feld entgegengerichtet. Die Ladungsverschiebung erfolgt genau so lange, bis beide Felder gleich stark sind und sich gegenseitig neutralisieren.  $E_p$  hingegen erzeugt ein Polarisationsfeld, das dem äußeren Feld gleichgerichtet ist und sich zu diesem addiert. Der reflektierte Strahl erfährt also eine Verstärkung der Normalkomponente und eine Schwächung bzw. Auslöschung der Tangentialkomponente.<sup>[117]</sup>

Durch die einfallende Strahlung wird ein elektrisches Feld erzeugt, dessen Stärke (*mean square electric field strength*, MSEFS) vereinfacht als vektorielle Summe des einfallenden und reflektierten elektrischen Felds beschrieben werden kann. Mit Hilfe der Gleichungen (3.20) – (3.22) können die drei Komponenten senkrecht und parallel zur Oberfläche berechnet werden.

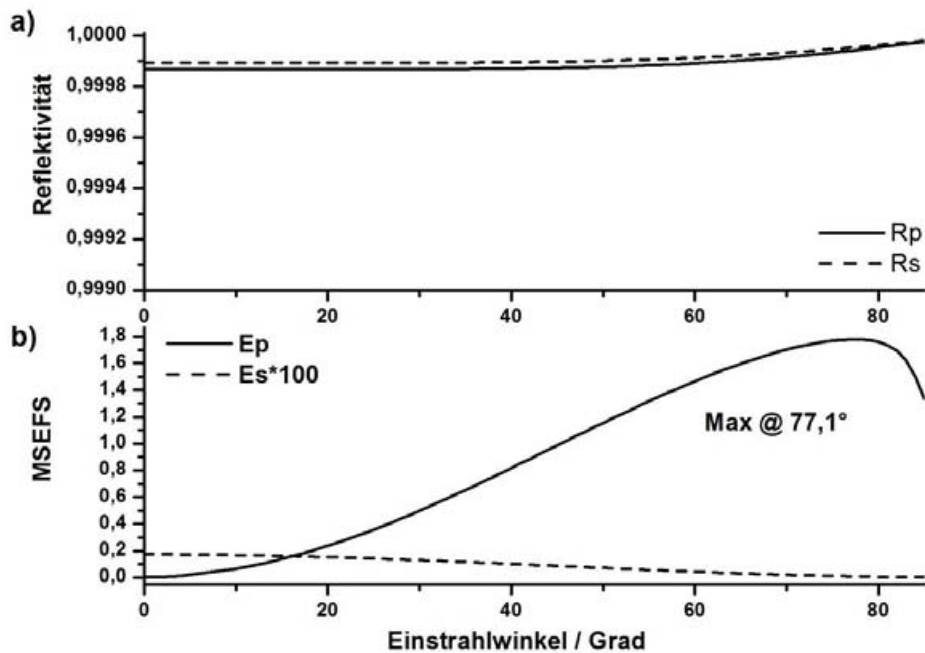
$$\frac{\langle E_s^2 \rangle}{\langle E_{s1}^2 \rangle} = (1 + R_s + 2\sqrt{R_s} \cos \delta_s)/2 \quad (3.20)$$

$$\frac{\langle E_{px}^2 \rangle}{\langle E_{p1x}^2 \rangle} = (\cos^2 \theta_1 [1 + R_p - 2\sqrt{R_p} \cos \delta_p])/2 \quad (3.21)$$

$$\frac{\langle E_{pz}^2 \rangle}{\langle E_{p1z}^2 \rangle} = (\sin^2 \theta_1 [1 + R_p + 2\sqrt{R_p} \cos \delta_p])/2 \quad (3.22)$$

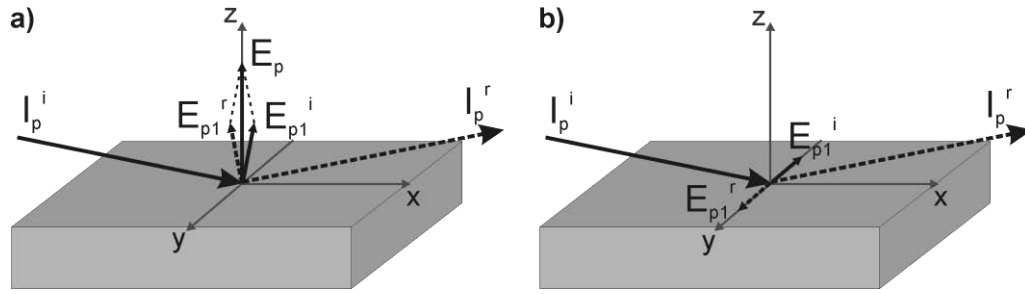
Der bei Reflektion auftretende Phasensprung  $\delta$  ergibt sich aus:

$$\delta_{s,p}^r = \text{Arg}(r_{s,p}) = \tan^{-1} \left[ \frac{\text{Im}(r_{s,p})}{\text{Re}(r_{s,p})} \right] \quad (3.23)$$



**Abb. 3.20:** Winkelabhängigkeit a) der Reflektivität und b) des MSEFS bei Reflektion an der Luft/Cu Grenzfläche bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Optische Konstanten für Kupfer bei dieser Wellenzahl betragen  $n = 5,32$  und  $k = 33$ . <sup>[118]</sup>

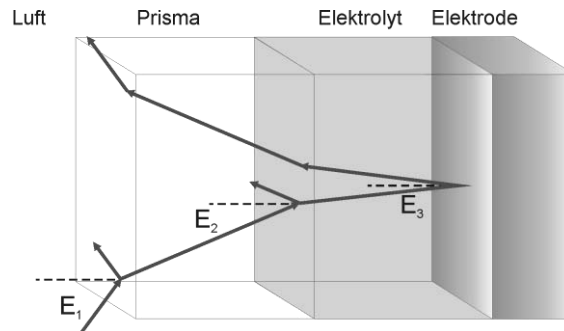
Abbildung 3.20 zeigt Berechnungen für Licht mit  $1600 \text{ cm}^{-1}$  für das Zweiphasensystem Luft/Cu von Reflektivität und MSEFS. Die der Berechnung zugrunde liegenden optischen Konstanten für Kupfer wurden der Literatur entnommen. <sup>[118]</sup> Die Reflektivität ist auf Grund der hohen Dichte des Elektronengases - unabhängig von Polarisation und Einstrahlwinkel - nahezu maximal. Das einfallende Licht erfährt also eine nahezu vollständige Reflektion an der Phasengrenze. Dahingegen zeigt die MSEFS ein Maximum der Verstärkung bei  $p$ -Polarisation bei einem Einstrahlwinkel von  $77,1^\circ$ , während diese bei  $s$ -Polarisation vernachlässigbar klein ist. Das hier erläuterte Phänomen, das nicht nur an Metalloberflächen auftritt, ist literaturbekannt als *Surface Selection Rule* und soll in Abb. 3.21 noch einmal anschaulich zusammengefasst werden. <sup>[119]</sup> Der Grad der Verstärkung von  $E_p$  bzw. der Schwächung von  $E_s$  ist abhängig von der Polarisierbarkeit der Oberfläche. So kann Entsprechendes z.B. auch an einer Wasseroberfläche beobachtet werden.



**Abb. 3.21:** Orientierung der elektrischen Feldvektoren des einfallenden ( $E_{p1}^i$ ) und reflektierten ( $E_{p1}^r$ ) IR-Strahls an der Luft/Metall Grenzfläche, a)  $p$ -Polarisation und b)  $s$ -Polarisation

### 3.2.4 Reflektion, Brechung und Absorption in einem Mehrphasensystem

Die in Kapitel 3.2.3 aufgeführten Gleichungen sind nur gültig im Fall eines einfachen Zweiphasensystems. Das in dieser Arbeit verwendete System hingegen bestand aus wenigstens vier Phasen (Luft/Prisma/Elektrolyt/Elektrode). Einflüsse der fünften Phase, die an der Elektrodenoberfläche adsorbierte Monolage, sollen bei den theoretischen Betrachtungen in diesem Kapitel vorerst außer Betracht gelassen werden.



**Abb. 3.22:** Schema der Reflektion und Transmission an einem 4-Phasensystem

Die theoretische Berechnung mit nachstehend angegebenen Formeln erfolgt auch hier unter der Annahme von nicht-magnetischen, isotropen, homogenen Medien, deren Grenzflächen scharf und vollkommen parallel zueinander stehen.<sup>[109]</sup> Um die Fresnel-Koeffizienten berechnen zu können, muss zunächst eine eventuelle Absorption  $\beta_j$  in den jeweiligen Phasen  $j$  berücksichtigt werden. Dies stellt sich noch relativ übersichtlich im Falle der Reflektionskoeffizienten  $r_{s,p}$  für ein drei Phasensystem dar.

$$r_{s,p} = \frac{r_{sp\ 1,2} + r_{sp\ 2,3} e^{-2i\beta}}{1 + r_{s,p\ 12} r_{s,p\ 23} e^{-2i\beta}} \quad (3.24)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{2\pi h_j \xi_j}{\lambda}$$

Dabei ist  $h_j$  die Dicke der jeweiligen Phase, wobei die erste und die letzte Phase als unendlich dick angesehen werden. In die Reflektivität geht desweiteren auch der Phasensprung bei Reflektion an jeder Grenzfläche ein. Da dies und die Erweiterung auf ein N-Phasensystem zu beliebig komplizierten Formeln führt, wird an dieser Stelle das Matrix-Verfahren nach Abelès<sup>[120]</sup> verwendet.

Es werden N Phasen mit N-1 Grenzen betrachtet. Daraus ergeben sich N-1 Matrizen, die die elektromagnetische Strahlung an jeder Phasengrenze beschreiben.

$$M_j^s = \begin{bmatrix} \cos \beta_j & \frac{-i}{\xi_j} \sin \beta_j \\ -i \xi_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{bmatrix} \quad (3.25) \quad M_j^p = \begin{bmatrix} \cos \beta_j & \frac{-i \hat{n}_j^2}{\xi_j} \sin \beta_j \\ -i \frac{\xi_j}{\hat{n}_j^2} \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

Um nun das gesamte geschichtete System beschreiben zu können, werden alle individuellen Matrizen aller zwischen der ersten und letzten Schicht liegenden Phasengrenzen miteinander multipliziert.

$$M = \prod_{j=2}^{j=N-1} M_j \quad (3.27)$$

Mittels der Elemente  $m_{ij}$  dieser das Gesamtsystem beschreibenden Matrize kann nun der gesamte Reflektions- und Transmissionskoeffizient berechnet werden. So gilt für die Reflektivität:

$$\hat{r}_s = \frac{(m_{11} + m_{12} \xi_N) \xi_1 - (m_{21} + m_{22} \xi_N)}{(m_{11} + m_{12} \xi_N) \xi_1 + (m_{21} + m_{22} \xi_N)} \quad (3.28)$$

$$\hat{r}_p = \frac{(m_{11} + m_{12} \xi_N / \hat{n}_N^2) \xi_1 / \hat{n}_1^2 - (m_{21} + m_{22} \xi_N / \hat{n}_N^2)}{(m_{11} + m_{12} \xi_N / \hat{n}_N^2) \xi_1 / \hat{n}_1^2 + (m_{21} + m_{22} \xi_N / \hat{n}_N^2)} \quad (3.29)$$

Mit diesen können nun wie in Kapitel 3.2.3 mit den Gleichungen (3.16) und (3.18) die Reflektivitäten berechnet werden. Zur Optimierung der experimentellen Konditionen ist zudem auch die Kenntnis der MSEFS an der Elektrodenoberfläche nötig. Die tangential zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung liegenden Felder  $U_k$  und  $V_k$  an einem beliebigen Punkt im Schichtsystem stehen mit der Matrix  $M$  des Schichtsystems und der der individuellen Grenzflächen  $M_j^s$  und  $M_j^p$  in folgendem Zusammenhang:

$$\begin{bmatrix} U_k \\ V_k \end{bmatrix} = N_k \prod_{j=k-1}^2 N_j \begin{bmatrix} U_1 \\ V_1 \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

Wobei  $U_1$  und  $V_1$  der Amplitude des elektrischen (E) und magnetischen (B) Felds des einfallenden Lichtstrahls an der ersten Phasengrenze entspricht. Für  $s$ -polarisiertes Licht ist  $U_1 = E$  und  $V_1 = B$ , während für  $p$ -Polarisation  $U_1 = B$  und  $V_1 = H$  gilt.  $N_k$  sowie  $N_j$  beschreiben die reziproken Matrizen von  $M$  sowie von  $M_j$ . Die MSEFS an der  $k$ -ten Grenzfläche für  $s$ -polarisiertes Licht lässt sich damit berechnen zu:

$$\langle E_{yk}^{s2} \rangle = \frac{1}{2} |U_k|^2 \quad (3.31)$$

Für  $p$ -Polarisation hingegen gilt:

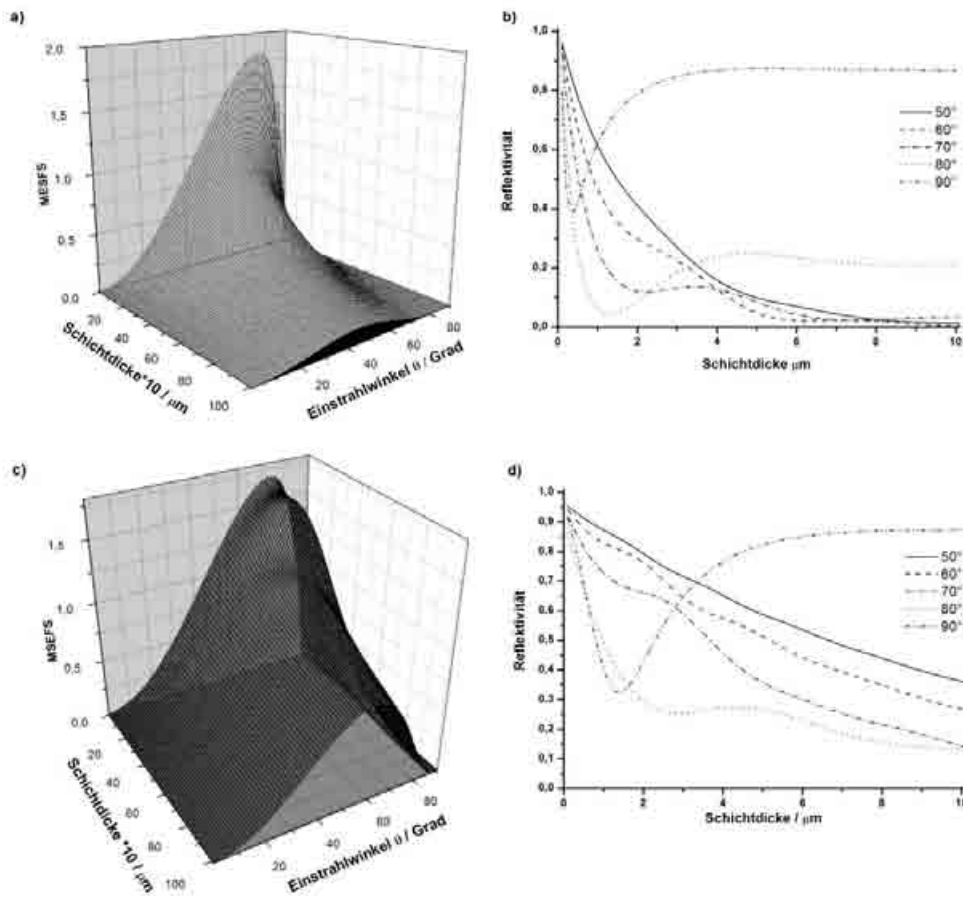
$$\langle E_k^{p2} \rangle = \langle E_{xk}^{p2} \rangle + \langle E_{zk}^{p2} \rangle \quad (3.32)$$

mit:

$$\langle E_{xk}^{p2} \rangle = \frac{1}{2} |V_k|^2 \quad (3.33) \quad \langle E_{zk}^{p2} \rangle = \frac{1}{2} \left| \frac{n_1 \sin \theta_1^i}{\hat{n}_k^2} U_k \right|^2 \quad (3.34)$$

In Systemen mit stark absorbierenden Medien, wie z. B. in dieser Arbeit verwendete wässrige Elektrolyte, weist die MSEFS nicht nur eine Winkelabhängigkeit, sondern auch eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke dieses Mediums auf. Die in dieser Arbeit verwendeten Viologene zeigen spezifische Absorptionsbanden in zwei Bereichen des MIR-Bereichs. Berechnungen der MSEFS wird daher auf die beiden Wellenzahlenbereiche bezogen. Abbildung 3.23 zeigt die dreidimensionalen Auftragungen für Wellenzahlen von  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (Bipyridin-Ringschwingungs-Bereich, a)) und  $2850 \text{ cm}^{-1}$  (CH-Streckschwingungs-Bereich, c)) für das Grundsystem Luft/CaF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Cu.

Prinzipiell ist, je geringer die Elektrolytschichtdicke wird, für beide Wellenzahlbereiche eine Verstärkung der MSEFS zu verzeichnen. Für Schichtdicken von 0,1 bis 2  $\mu\text{m}$  liegt die Verstärkung der MSEFS zwischen 0,9 und 1,8 für 1600 Wellenzahlen und bei nahezu konstanten 1,5 für 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Dies zeigt sich bei einem Einstrahlwinkel von etwa  $73^\circ$  im Alkylstreckschwingungsbereich und zwischen  $60^\circ$  und  $75^\circ$  im Bereich der Ringschwingungen. Für eine genaue Wahl des Einstrahlwinkels muss allerdings auch die Reflektivität an der Elektrolyt/Elektrodenrenzfläche mit in Betracht gezogen werden, da eine geringe Reflektivität den Effekt der hohen MSEFS aufheben, wenn nicht sogar umkehren würde.



**Abb. 3.23:** Berechnungen der MSEFS für a)  $1600\text{ cm}^{-1}$  und c)  $2850\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von Winkel und Schichtdicke des Elektrolyten, sowie der Reflektivität  $R_p$  für b)  $1600\text{ cm}^{-1}$  und d)  $2850\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke bei verschiedenen Einstrahlwinkeln für das System Luft/ $\text{CaF}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Cu}$ . Optische Konstanten für  $\text{CaF}_2$  wurden Ref.<sup>[118]</sup> und für Luft und  $\text{H}_2\text{O}$  der Ref.[121] entnommen.

In den Graphen b) für  $1600\text{ cm}^{-1}$  und d) für  $2850\text{ cm}^{-1}$  ist die Reflektivität  $p$ -polarisierter Strahlung in Abhängigkeit der Schichtdicke für Einstrahlwinkel zwischen  $50^\circ$  und  $90^\circ$  aufgetragen. Zu hohe Einstrahlwinkel ( $80^\circ$  und  $90^\circ$ ) bedeuten speziell bei kleinen Schichtdicken einen signifikanten Einbruch der Reflektivität. Geringere Einfallswinkel zeigen diesen Einbruch nicht, wobei mit sinkendem Winkel die Reflektivität steigt. Die Berechnungen der MSEFS geben einen bevorzugten Winkelbereich von  $60^\circ$  bis  $75^\circ$  vor. Allerdings ist für einen Einstrahlwinkel von  $70^\circ$  speziell im Bereich der Ringschwingung ein empfindlicher Einbruch der Reflektivität gerade bei geringer Schichtdicke zu beobachten. Ein Kompromiss, der sowohl die Reflektivität als auch die MSEFS bei Schichtdicken um  $2\text{ }\mu\text{m}$  mit einbezieht, ist ein Einstrahlwinkel von  $60^\circ$ .



### 3.2.5 Spektroelektrochemie redoxaktiver Moleküle an der Elektroden-/Elektrolyt-Grenzfläche

Der Einbau einer Gegen- sowie einer Referenzelektrode in die IR-Messzelle ermöglicht die Untersuchung der Adsorbatschicht in Abhängigkeit von dem System auferlegten Potentialen. Um das reine Spektrum der Oberflächenspezies zu erhalten müssen sämtliche Signale des Hintergrunds (Elektrolyt mit gelöster (*Bulk*-) Spezies) von dem Reflektionsspektrum abgezogen werden. Prinzipiell werden hierzu zwei Methoden der Modulation genutzt:

- (1) Modulation des Elektrodenpotentials
- (2) Modulation der Polarisation der Strahlung

Bei erster Methode wird das anliegende Elektrodenpotential zwischen dem Referenzpotential ( $E_1$ ) und dem Proben-Potential ( $E_2$ ) moduliert und die Reflektionsspektren, das Referenzspektrum ( $R_1$ ) und Proben-Spektrum ( $R_2$ ), aufgenommen. Das hintergrundbereinigte Reflektions-Absorptionsspektrum ( $\Delta R/R$ ) ist dann eine Funktion der Wellenlänge der eintreffenden Strahlung mit

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \quad (3.35)$$

Bei Anwesenheit eines absorbierenden Films kann die Reflektivität  $R(E_i)$  ausgedrückt werden als

$$R(E_i) = R_0 e^{-2,3\Gamma\epsilon(E_i)} \quad (3.36)$$

wobei  $R_0$  die Reflektivität des Systems bei Abwesenheit des absorbierenden Films ist. Der Term  $e^{-2,3\Gamma\epsilon(E_i)}$  repräsentiert die Abschwächung der Amplitude des IR-Strahls mit dem molaren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon(E_i)$  und der Absorbanz des Films  $\Gamma\epsilon(E_i)$  am Potential  $E_i$ . Für sehr dünne Filme (Monolagen) wird  $2,3\Gamma\epsilon(E_i) \ll 1$  und damit der exponentielle Term  $e^{-2,3\Gamma\epsilon(E_i)} \approx 1 - 2,3\Gamma\epsilon(E_i)$ . Daraus ergibt sich Gleichung (3.36) zu:

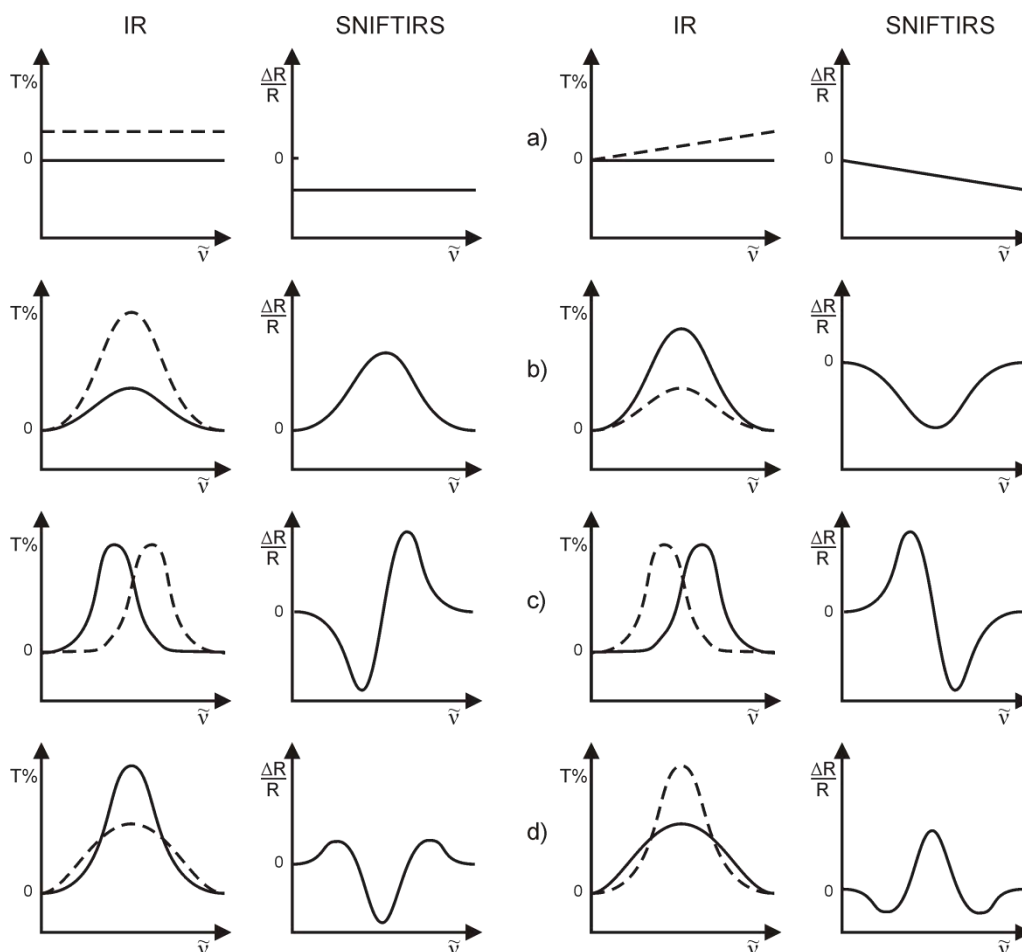
$$\frac{\Delta R}{R} = 2,3\{\Gamma\epsilon(E_i) - \Gamma\epsilon(E_2)\} \quad (3.37)$$

Die erhaltenen Spektren für jeweils die *s*- und *p*-Polarisation repräsentieren die Differenz zwischen der Absorption der Monolage an den Potentialen  $E_1$  und  $E_2$  multipliziert mit 2,3. Entsprechend wird diese Methode als SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial FT IR* Spektroskopie) bezeichnet.<sup>[91]</sup>

Eine methodische Weiterentwicklung ist die EMIRS (*Electrochemically Modulated Infrared* Spektroskopie).<sup>[122, 123]</sup> Hier erfolgt die Potentialmodulation mittels eines rechteckförmigen Spannungssignals. Dabei kann die Modulation mit einer Frequenz von bis zu 100 Hz erfolgen. Die beim jeweiligen Potential aufgenommenen Spektren werden gemittelt und wie bei SNIFTIRS vom Hintergrund bereinigt. Insbesondere bei reinen Absorptions-Desorptions-Prozessen liefert diese Methode gute Spektren der Oberflächenspezies. Wichtig ist in diesem Fall, dass die Signale der *Bulk*-Spezies unabhängig vom anliegenden Potential sind. Allerdings finden im untersuchten System dieser Arbeit sowohl Adsorption/Desorption durch Strukturänderungen in der Monolage als auch Reduktions-/Oxidationsprozesse an der Oberfläche sowie in Lösung statt. Zudem ist gerade die Änderung der lateralen Struktur ein eher langsamer Prozess, so dass eine hochfrequente Modulation des Potentials zur Untersuchung dieses Systems nicht in Frage kommt und in dieser Arbeit auf die reine SNIFTIRS zugegriffen werden musste. Weiterhin liegt ein System vor, bei dem die Monolage der organischen Moleküle im gesamten Potentialfenster an der Oberfläche adsorbiert ist. Daher können durch die Differenzbildung der Spektren an zwei unterschiedlichen Potentialen nur die jeweiligen Änderungen der Absorption an der Oberfläche und in der Lösung detektiert werden. Quantitative Aussagen können nicht getroffen werden. Um eine Zuordnung der Signale zu den beiden jeweiligen Spezies vornehmen zu können, werden Differenzspektren mit *s*-polarisierter Strahlung, die nur Informationen über die *Bulk*-Spezies enthalten, und *p*-polarisiertem Licht, deren Signale Informationen über beide Spezies liefern, miteinander verglichen. Banden, die im *s*-Spektrum nicht beobachtet werden, weisen im *p*-Spektrum auf Änderungen der Absorptionseigenschaften der Oberflächenspezies hin.

Eine Abwandlung der SNIFTIRS ist die LPS-FT IRRAS (*Linear Potential Sweep* ~). Sie erlaubt es, bei langsamer Variation des Potentials Änderungen der Absorption direkt während eines zyklischen Voltammogramms zu beobachten. Dabei werden Spektren über kleine Potentialintervalle zusammengefasst und mit einem am Referenzpotential aufgenommenem Spektrum hintergrundbereinigt.

Differenzspektren weisen unterschiedlichste Bandenformen auf, deren Ursachen zur Interpretation hier kurz erläutert werden sollen.<sup>[123]</sup> In Abbildung 3.24 sind schematisch IR-Absorptionsbanden am Referenzpotential (durchgezogene Linie) und am Proben-Potential (gestrichelte Linie), sowie aus der Differenz resultierende SNIFTIR-Spektren dargestellt.



**Abb. 3.24:** Beispiele möglicher IR-Reflektionsspektren vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) der Potentialänderung und der daraus resultierenden SNIFTIR-Spektren

Wie in Abb. 3.24 a) dargestellt, kann die Variation des Potentials eine Änderung der elektronischen Eigenschaften der Metalloberfläche verursachen und damit die Reflektivität des Systems an sich verändern. Im SNIFTIR resultiert dies in einer von Null verschiedenen bzw. nicht flach verlaufenden Basislinie. Änderungen der Intensität (Abb. 3.24 b)), positiver oder negativer Natur, verursachen entsprechend positive oder negative Banden im SNIFTIR Spektrum. Die Ursachen solcher Änderungen der Intensität können (1) in der Potentialabhängigkeit der Oberflächenbedeckung, (2) der Potentialabhängigkeit der Stärke des Übergangsdipolmomentes oder (3) der Abhängigkeit der Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche liegen. Desweiteren können bipolare Banden auftreten, wenn sich die Bandenposition in Abhängigkeit des Potentials ändert (Abb. 3.24 c)). Symmetrische Änderungen der Bandenform, wie ein breiteres bzw. schmaleres Signal, zeigen sich im SNIFTIR-Spektrum als komplizierte tripolare Banden (Abb. 3.24 d)). Überlagerung mehrerer

Signale und eine Kombination einiger der aufgeführten Grenzfälle kann zu komplizierten Bandenstrukturen und nahezu nicht auswertbaren Spektren führen.

Die Möglichkeit, anstelle eines Differenzspektrums ein „normales“ Absorptionsspektrum der Oberflächenspezies zu erhalten, bietet die Polarisations Modulations IR Reflektions Absorptions Spektroskopie (PM IRRAS). Hier werden bei konstant gehaltenem Potential jeweils *s*- und *p*-Spektren im Wechsel aufgenommen und anschließend gemittelt. Die Modulation kann über einen *Photoelastic Modulator* (PEM) geregelt werden. Dieser besteht aus einem isotropen Einkristall, der unter mechanischem Stress anisotrope Eigenschaften annimmt, wie z. B. ZnSe. Die periodische Änderung der optischen Eigenschaften ermöglicht eine periodische Variation der Polarisationssebene.<sup>[111]</sup> Bei hinreichend kleiner Scanzahl pro Einzelspektrum kann die Modulation aber auch per Hand vorgenommen werden. Diese Messmethode erlaubt es sowohl langsame als auch irreversible Prozesse zu untersuchen.

Das eingestrahlte *s*-polarisierte Licht ist nicht sensitiv für die adsorbierte Monolage an der Elektrodenoberfläche und kann somit zur Berechnung des Hintergrundes genutzt werden. Das Reflektions-Absorptionsspektrum  $\Delta R/\langle R \rangle$  berechnet sich dann mit:

$$\frac{\Delta R}{\langle R \rangle} = \frac{|R_s - R_p|}{(R_s + R_p)/2} \quad (3.38)$$

Dabei ist  $\Delta R = |R_s - R_p|$  das Intensitäts-Differenz-Signal und  $\langle R \rangle = (R_s + R_p)/2$  das Intensitäts-Mittelwert-Spektrum.<sup>[124]</sup> Allerdings beinhaltet das resultierende Spektrum nicht nur die Signale der Oberflächenspezies, sondern auch die der Moleküle in direkter Nähe der Oberfläche in einem Abstand von bis zu maximal 1  $\mu\text{m}$  (ca.  $\frac{1}{4}$  der Wellenlänge der eintreffenden Strahlung). Eine vollständige Entfernung der Signale des wässrigen Elektrolyten ist hier nicht möglich. Eine Gegenüberstellung der hier aufgeführten Messmethoden bei externer Reflektion kann in Referenz <sup>[125]</sup> gefunden werden.

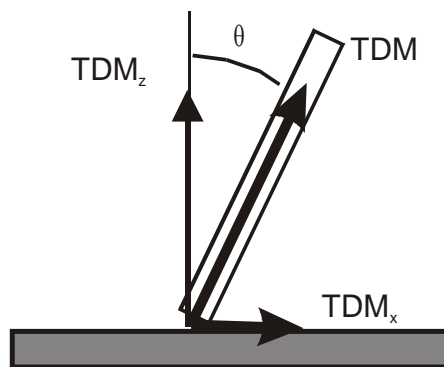
#### 3.2.6 Orientierungsbestimmung mittels PM IRRAS

Wie schon in Kapitel 3.2.1 beschrieben, ist das Vorhandensein eines Übergangsdipolmoments die Grundlage der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen. Der vektorielle Charakter nimmt an dieser Stelle eine wichtige Rolle ein. Eine Anregung erfolgt nur, wenn der Vektor des einfallenden elektrischen Felds parallele Anteile zum Übergangsdipolmoment (*Transition Dipol Moment* TDM) besitzt. Stehen beide Vektoren senkrecht zueinander, kann keine

Anregung erfolgen. In Abbildung 3.25 ist das TDM eines Moleküls adsorbiert an einer Metalloberfläche skizziert. Das TDM ist entlang der Molekülachse gerichtet und wird aufgespalten in Komponenten parallel ( $TDM_x$ ) und senkrecht ( $TDM_z$ ) zur Oberfläche. Das elektrische Feld des direkt von der Oberfläche reflektierten Strahls ist senkrecht zur Oberfläche gerichtet. Dadurch findet lediglich eine Wechselwirkung mit  $TDM_z$  statt. Die Intensität der Absorption ist für diesen Fall definiert als:

$$I = |TDM \times E_z|^2 = |TDM| \cdot |E_z|^2 \cdot \cos\theta \quad (3.39)$$

$\theta$  ist der Winkel zwischen dem gesamten Übergangsdipolmoment und der Oberflächennormalen. Ist die Orientierung des TDM innerhalb eines Moleküls bekannt, kann so die Orientierung des gesamten Moleküls gegenüber der Oberfläche bestimmt werden.



**Abb. 3.25:** Verhalten des TDM an der Metalloberfläche längs der Molekülachse

Um nun die Orientierung in der untersuchten Molekülschicht zu bestimmen, wird die Absolutmethode nach Parikh und Allara<sup>[126]</sup> verwendet. Sie basiert auf der Berechnung eines theoretischen Reflektions-Absorptions-Spektrums. Hierfür ist allerdings die Kenntnis des im Experiment verwendeten Einstrahlwinkels, der Schichtdicke des Elektrolyten in der Dünnschichtzelle sowie sämtlicher optischer Konstanten der Komponenten nötig. Die isotropen optischen Konstanten der adsorbierten Molekülschicht können aus dem Volumenspektrum dieser berechnet werden, während die optischen Konstanten der verbleibenden Systemkomponenten der Literatur entnehmbar sind.<sup>[118, 121]</sup>

Aus dem Verhältnis der maximalen zur experimentellen Intensität ist der Winkel  $\theta$ , den das TDM der betrachteten Schwingung und die Oberflächennormale einschließen, zu berechnen.<sup>[127]</sup> Dabei ist zu beachten, dass die berechneten isotropen optischen Konstanten der organischen Moleküle für eine statistisch verteilte Orientierung der Übergangsdipolmomente der einzelnen Schwingungen gelten. Nur

die Anteile der TDM, die parallel zum Vektor des elektrischen Felds des eingestrahlten Lichts gerichtet sind, tragen zur Absorption bei. Vereinfacht wird daher das TDM über alle drei Raumrichtungen gemittelt. Daher ergeben sich die aus dem Volumenspektrum berechneten Intensitäten der Absorptionsbanden zu 1/3 der maximal möglichen Intensität bei ideal paralleler Ausrichtung der TDM zum Vektor des elektrischen Felds.<sup>[127]</sup>

$$\cos^2\theta = \frac{\int I_{exp}^r d\tilde{\nu}}{3 \int I_{ber}^r d\tilde{\nu}} \quad (3.40)$$

$I_{exp}^r$  - Intensität der Absorptionsbande des experimentellen Spektrums  
 $I_{ber}^r$  - Intensität der Absorptionsbande des berechneten Spektrums

#### Das Volumenspektrum:

Das Volumenspektrum wird aus der Lösung in einer Flüssigkeitszelle als Transmissions-Spektrum erhalten. Diese Zelle besteht im Wesentlichen aus zwei Calciumfluoridfenstern.<sup>i</sup> Eine einige Mikrometer dicke Teflonfolie dient als Abstandhalter zwischen diesen. Die Zelle kann über zwei Bohrungen im ersten Fenster befüllt werden. Die Schichtdicke  $d$  der Flüssigkeitslage, die vom Licht durchstrahlt wird, muss für die weiteren Berechnungen genau bekannt sein. Sie kann durch das Interferenzmuster bestimmt werden, das im Spektrum der leeren Zelle auftritt.<sup>[128]</sup> An den Innenwänden der Zelle wird ein Teil der Strahlung reflektiert ( $S_r$  - reflektierter Strahl) und überlagert sich mit dem nicht reflektierten Hauptstrahl  $S_t$  (Abb. 3.26 a)). Je nach Schichtdicke unterscheidet sich der Wegunterschied der beiden Strahlenbündel. Im Spektrum entsteht ein sinusförmiges Interferenzmuster (Abb. 3.26 b)). Die Anzahl der Wellenberge  $\Delta N$  innerhalb eines Wellenlängenbereichs von  $\tilde{\nu}_1$  bis  $\tilde{\nu}_2$  ist über folgende Beziehung mit  $d$  verbunden.

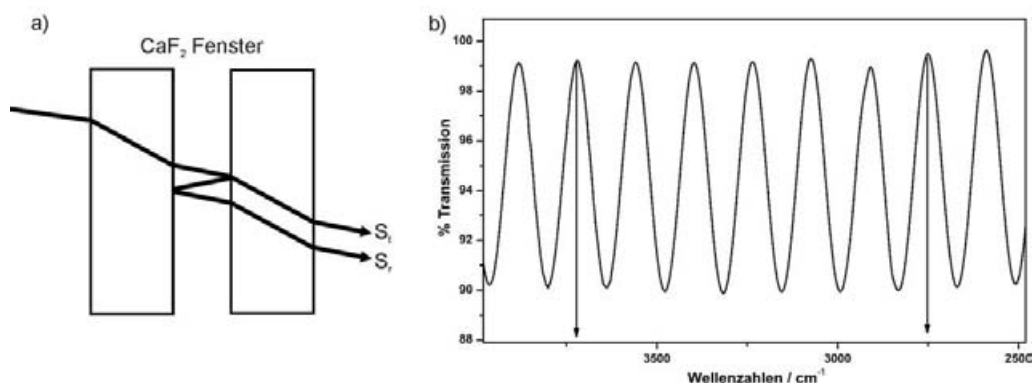
$$d = \frac{\Delta N}{2n(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)} \quad (3.41)$$

mit  $n_{\text{Luft}} \approx 1$ .

Das Volumenspektrum des Analyten wird aus einem Lösungsmittelspektrum als Hintergrundspektrum und dem eigentlichen Proben-Spektrum gewonnen. Mit dem gemessenen Datensatz und der zuvor bestimmten Schichtdicke der Flüssigkeitslage können die optischen Konstanten berechnet werden.

---

<sup>i</sup> Das Fenstermaterial wird so gewählt, dass es im Absorptionsbereich des Analyten keine Absorption zeigt und nicht durch das verwendete Lösungsmittel angegriffen wird.



**Abb. 3.26:** a) Schema der Mehrfachreflektion in der Flüssigkeitsmesszelle,  $S_t$  ist der nicht reflektierte Hauptstrahl,  $S_r$  ist der reflektierte Strahl; b) Resultierendes Interferenzmuster im Spektrum der leeren Messzelle, Pfeile zeigen  $\tilde{\nu}_1$  und  $\tilde{\nu}_2$  zur Schichtdickenberechnung

#### Bestimmung der optischen Konstanten ( $n$ - und $k$ -Spektren):

Die Berechnung des theoretischen Reflektionsspektrums erfordert die Kenntnis der optischen Konstanten  $n$  und  $k$ . Mit Hilfe des Volumenspektrums kann der Absorptionskoeffizient  $k_i$  des reinen Analyten unter Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes bestimmt werden.

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-4\pi f_i k_i d}{\lambda}\right) \quad (3.42)$$

$I$  bzw.  $I_0$  – Intensitäten im Volumenspektrum des Lösungsmittels mit bzw. ohne Analyt,

$d$  – Dicke der Flüssigkeitslage,

$\lambda$  – Wellenlänge der einfallenden Strahlung,

$f_i$  – Volumenanteil des Analyten in der Lösung,

wobei  $f_i = C_i \frac{M_i}{\rho_i}$  mit  $C_i$  – Konzentration,  $M_i$  – Masse und  $\rho_i$  – Dichte des Analyten in der Lösung.

Wie in Kapitel 3.2.3 erwähnt, ist generell der Absorptionskoeffizient  $k$  verknüpft mit dem Brechungsindex  $n$  durch  $\hat{n} = n + ik$ . Ist  $k_i$  des reinen Analyten bekannt, kann mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation<sup>[116]</sup> die Berechnung von  $n_i$  erfolgen (eine nähere Beschreibung der theoretischen Hintergründe ist in Referenz<sup>[129]</sup> zu finden). Dabei wird  $k_i$  als anfänglicher Schätzwert genommen und ein approximativer Wert für den Realteil des komplexen Brechungsindex, die Brechzahl  $n_i$ , berechnet.

$$n_i(\tilde{\nu}_i) = n_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \frac{\tilde{\nu} k_i(\tilde{\nu})}{(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_1^2)} d\tilde{\nu} \quad (3.43)$$

Wobei P (*principal part*) besagt, dass auf Grund der Singularität im Fall von  $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i$  der Cauchysche Hauptwert für das Integral genutzt werden muss.<sup>[116]</sup>  $\tilde{\nu}_1$  und  $\tilde{\nu}_2$  geben die Grenzen des Spektrums an.  $n_\infty$  ist der mittlere Brechungsindex. Er beschreibt den Beitrag zum Brechungsindex  $n_i$  in Regionen in denen  $k = 0$  ist, also keine Absorption stattfindet. Für organische Substanzen liegt dieser im Mittel zwischen 1.4 und 1.45.<sup>[130, 131]</sup>

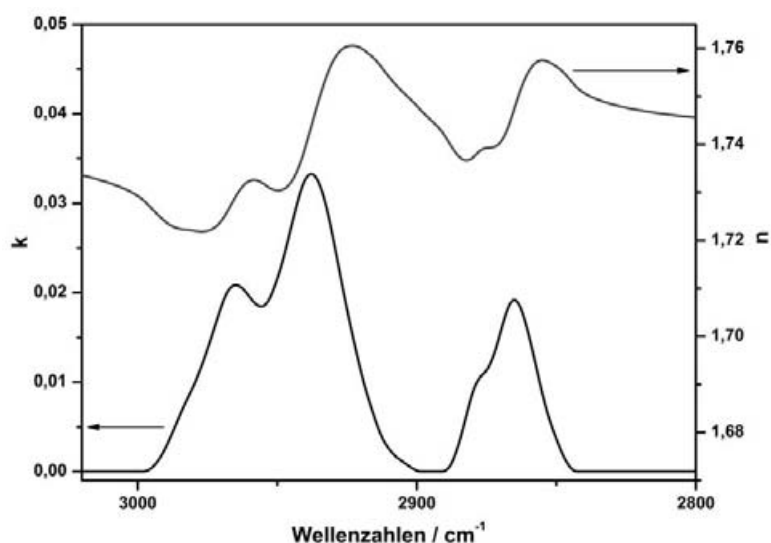
Brechungsindex und Absorptionskoeffizient der Lösung werden dann mit Hilfe folgender Formeln berechnet:<sup>[132]</sup>

$$\frac{\sum x_i M_i}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum x_i \frac{M_i}{\rho_i} \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \quad (3.44)$$

$$\frac{\sum x_i M_i}{\rho} k = \sum x_i \frac{M_i}{\rho_i} k_i \quad (3.45)$$

Der Index i bezieht sich dabei auf die physikalischen Größen ( $M_i$  - Molare Masse,  $x_i$  - Molenbruch,  $\rho_i$  - Dichte) des reinen Analyten. Größen ohne Index beziehen sich auf Eigenschaften der Lösung ( $\rho$  - Dichte des Lösungsmittel). Die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  der gesamten Lösung werden in die Fresnelschen Gleichungen für Transmission eingesetzt und das theoretische Transmissionsspektrum berechnet. Dabei wird sowohl ein Hintergrundspektrum aus den optischen Konstanten des reinen Lösungsmittels (Literaturwerte Ref. <sup>[121]</sup>) als auch ein Proben-Spektrum mittels der in Gleichung (3.44) und (3.45) gewonnenen optischen Konstanten berechnet. Das so erhaltene theoretische Spektrum wird mit dem experimentell ermittelten Transmissionsspektrum verglichen. Die zuvor nur approximativen Werte für  $n$  und  $k$  werden iterativ so angepasst, dass theoretisches und experimentelles Spektrum nur noch eine Abweichung von maximal 1% aufweisen. Aus diesen können dann mittels Gleichung (3.44) und (3.45) Brechungsindex  $n_i$  und Absorptionskoeffizient  $k_i$  des reinen Analyten bestimmt werden. Abbildung 3.27 zeigt  $n_i$  bzw.  $k_i$  in Abhängigkeit der Wellenzahlen im Bereich der CH-Streckschwingungen, die  $n$ - und  $k$ -Spektren.





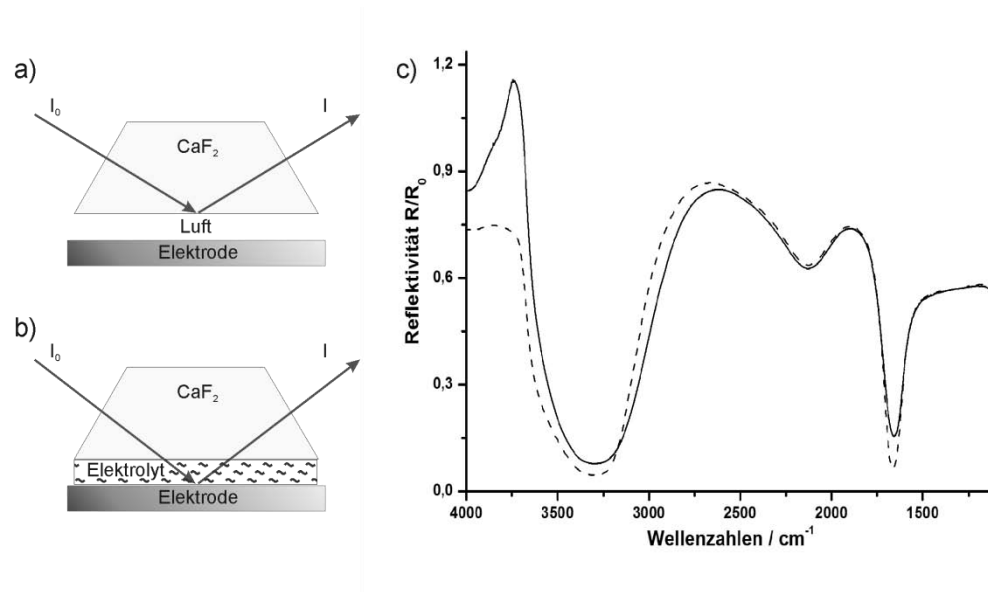
**Abb. 3.27:** Spektren des Brechungsindex  $n$  (oberes Spektrum) und des Absorptionskoeffizienten  $k$  (unteres Spektrum) eines Transmissionsspektrums im Bereich der CH-Schwingungen.

#### Berechnung des theoretischen Reflektionsspektrums:

Die Kenntnis der optischen Konstanten erlaubt nun die Berechnung der Reflektionskoeffizienten mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen für Reflektion (Gl. 3.12 und 3.14). Hier wird der im Experiment genutzte Einstrahlwinkel  $\theta_1^\circ$  (Berechnung des optimalen Winkels Kapitel 3.2.4) mit in die Berechnungen einbezogen. Weiterhin muss die Schichtdicke des Analyten auf der Substratoberfläche in die Berechnungen mit einfließen. Diese sowie die Oberflächenbedeckung (oder auch Konzentration) müssen mit einer unabhängigen Methode wie z. B. STM, AFM oder aus kristallographischen Daten ermittelt werden. Weiterhin ist die Kenntnis der Schichtdicke des Elektrolyten in der spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle, wie sie im Reflektionsexperiment verwendet wurde, nötig, um den Hintergrund korrekt berechnen zu können. Abb. 3.28 a) zeigt den experimentellen Aufbau. Zunächst wird ein Reflektionsspektrum  $R_0$  der leeren Reflektionszelle aufgenommen. Bei Abwesenheit des Elektrolyten wird der IR-Strahl an der Phasengrenze  $\text{CaF}_2/\text{Luft}$  vollständig reflektiert, da der Einstrahlwinkel größer als der kritische Winkel ist.  $R_0$  kann mit der eingestrahnten Intensität  $I_0$  gleichgesetzt werden. Wird der Raum zwischen Prisma und Elektrodenoberfläche mit Elektrolyt ausgefüllt, wird der einfallende Strahl an der Grenzfläche transmittiert und durchwandert die Elektrolytschicht bis zur Reflektion an der Elektrode. Das gemessene Spektrum entspricht  $R$ . Das Verhältnis  $R/R_0$  ist in Abb. 3.28 b) gegen  $\tilde{\nu}$  aufgetragen. Mit Hilfe der Fresnel'schen Gleichungen kann, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, die Reflektivität des Systems berechnet werden. Die Dicke der Elektrolytschicht wird

### 3.2 Infrarotspektroskopie im Reflektionsmodus

dabei iterativ angepasst, bis die theoretische der experimentellen Reflektivität entspricht. Liegt der Wert nicht im Bereich optimaler Verstärkung der MSEFS, muss die Schichtdicke angepasst und die exakte Berechnung wiederholt werden. Mit Hilfe der Gleichungen 3.16 und 3.18 können die Reflektionsgrade  $R_s$  für das  $s$ -polarisierte und  $R_p$  für das  $p$ -polarisierte Licht berechnet werden. Das theoretische Reflektionsspektrum kann anschließend entsprechend Gleichung 3.38 berechnet werden.



**Abb. 3.28:** a) Totalreflektion in der leeren Dünnschichtzelle, b) Strahlenverlauf in der mit Elektrolyt gefüllten Zelle, c) experimentelles (durchgezogene Linie) und berechnetes (gestrichelte Linie) Spektrum für das System Luft/CaF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Cu mit  $\theta^i = 60^\circ$ . Die Berechnung ergab eine Elektrolytschichtdicke von 1,4  $\mu\text{m}$ .

## 4 Experimentelles

### 4.1 Aufbau der Transferkammer

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erforderten die Kombination der sorgfältigen und schonenden Substratpräparation im UHV (Ultra-Hoch-Vakuum) mit elektrochemischen Messungen unter Normaldruck. Die genutzte UHV-IR-Transferkammer ermöglichte den routinemäßigen und kontaminationsfreien Probentransfer zwischen UHV-Kammer und der mit Schutzgas gespülten Glovebox mittels einer Transferkammer. Neben Probenpräparationsmethoden wie *Sputtern* gefolgt von Heizen zur Ausheilung der Kristalloberfläche standen analytische Methoden wie die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) zur Kontrolle der Probenreinheit zur Verfügung. In der Glovebox bestand die Möglichkeit, Zyklische Voltammetrie (CV) sowie Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) durchzuführen (Abb. 4.1).

Im Folgenden soll nur ein kurzer Überblick über die Apparatur und ihre Möglichkeiten gegeben werden. Eine detaillierte Beschreibung findet sich unter anderem in der Dissertationsschrift von Lennartz<sup>[133]</sup>.

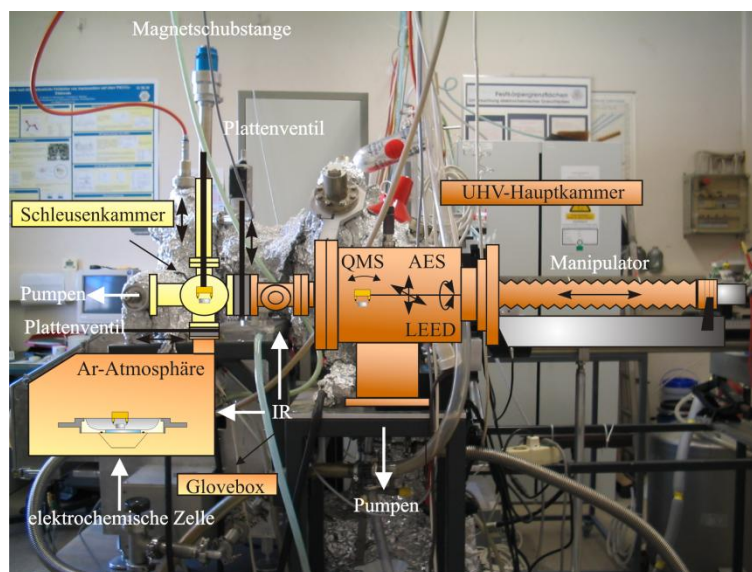


Abb. 4.1: Experimenteller Aufbau der UHV-IR-Transferkammer

### 4.1.1 Die UHV-Hauptkammer

Das für UHV-Bedingungen ( $p < 10^{-9}$  mbar) erforderliche Vakuum in der Hauptkammer wurde mittels eines Pumpensystems bestehend aus einer Turbomolekularpumpe (180 l/s) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe sowie einer Triodengetter- und einer Titansublimationspumpe aufrechterhalten und mit Hilfe eines Kaltkathoden-Manometers kontrolliert.

Präparations- und Analysemethoden sind in drei Messebenen angeordnet. In der ersten Ebene sind ex-situ IRRAS Messungen möglich. Die zweite Ebene besteht aus der Ionenkanone zur Probenpräparation sowie dem Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse und Lecksuche. Auf der letzten Ebene befinden sich AES und LEED zur Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung bzw. -struktur und zur Reinheitskontrolle des Substrats nach der Probenpräparation.

Die Probe wird von Tantaldrähten eingefasst am Probenhalter befestigt, welcher wiederum am Manipulator über einen Klammermechanismus arretiert werden kann. Über diesen ist die Probe in fünf Freiheitsgraden bewegbar. Zum Ausheizen der Probe wird ein an der Probenrückseite befindliches Wolframfilament verwendet. Durch thermische Emission freigesetzte Elektronen können zusätzlich durch eine an der Probe anliegende Spannung auf die Probenrückseite beschleunigt werden und somit einen Heizstrom erzeugen. Desweiteren besteht die Möglichkeit der Kühlung durch einen zum Probenblock in thermischem Kontakt stehenden Kupfertank, der durch Edelstahlkapillaren mit flüssigen Stickstoff befüllt werden kann. Somit können Probentemperaturen zwischen 130 K und 1400 K realisiert werden. Temperaturkontrolle an der Probe erfolgt durch ein an der Probenseite angepunktetes Thermoelement vom Typ K (Ni/NiCr) in Kombination mit einem Temperaturregler der Firma Endotherm.

### 4.1.2 Die Transferkammer

Die Transferkammer verbindet die UHV-Hauptkammer mit der *Glovebox*. Sie wird durch je ein Plattenventil sowohl von der Hauptkammer als auch von der *Glovebox* getrennt und kann separat über eine Turbomolekular- und eine vorgeschaltete Drehschieberpumpe gepumpt werden. Der Basisdruck liegt hier bei  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar und wird mit Hilfe eines Pirani- (Grobvakuum) und eines Kaltkathodenmanometers (Feinvakuum) kontrolliert. Ein Übergabemechanismus vom Manipulator auf eine Magnetschubstange ermöglicht es, den Probenblock in der Transferkammer zu belassen und Haupt- und Transferkammer über das Plattenventil wieder zu trennen. So kann diese separat über ein Dosierventil mit Argon „belüftet“

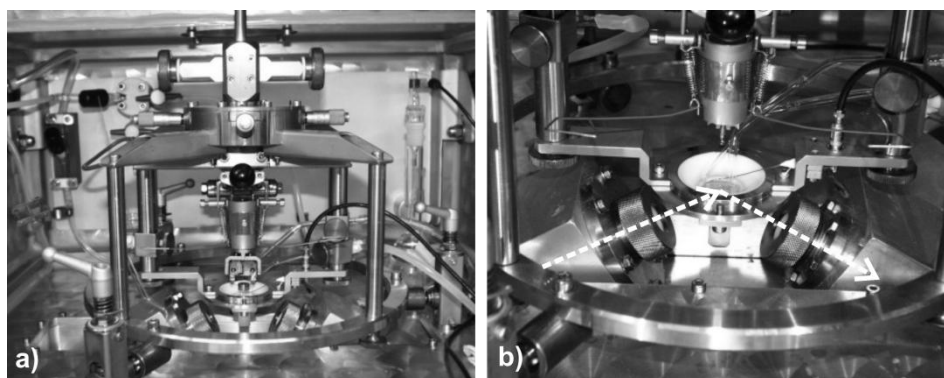
werden. Das verwendete Argon 5.0 wurde zuvor zur Nachreinigung über einen Kupferkatalysator<sup>[134]</sup> und anschließend durch eine Aktivkohlepatrone geleitet, um den Sauerstoffgehalt unter 0,1 vpm zu senken und leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe abzutrennen. Nach dem „Belüften“ kann die Probe durch das Plattenventil in die mit Argon geflutete Glovebox transferiert werden.

Nach Beendigung der Messungen erfolgt der Rücktransfer in entsprechend umgekehrter Reihenfolge, wobei das Plattenventil zur Hauptkammer erst bei einem Druck von kleiner  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar geöffnet wird. Um die Hauptkammer nicht zu sehr mit am Kristall verbliebenem Wasser zu belasten, wurde die Probe nach einer in situ Messung generell über Nacht in der Transferkammer belassen.

#### 4.1.3 Die Glovebox

Die Glovebox wurde vor und während der Messungen bei einem Argon-Überdruck von 0,5 bar gehalten, wobei hier ebenfalls das nachgereinigte Argon verwendet wurde.

Der aus der Transferkammer übergebene Probenblock kann hier an eine Probenhalterung gehängt werden. Diese ermöglicht das Absenken der Probe in die darunter liegende EC-Zelle sowie deren genaue Justierung in alle Raumrichtungen.



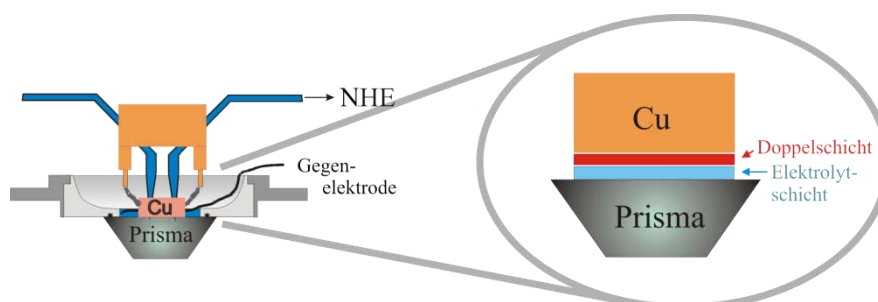
**Abb. 4.2:** Aufbau a) des in der Glovebox befindlichen Probenhalters und b) der darunter liegenden EC-Zelle mit Strahlengang

Die elektrochemische Zelle weist eine Dreielektrodenanordnung auf. Dabei dient eine Standardwasserstoffelektrode (NHE) bei allen Messungen als Referenzelektrode (RE), die Probe als Arbeitselektrode (WE) und ein in die EC-Zelle ragender Platindraht als Gegenelektrode (GE). Die Probe kann mit dem Probenhalter so über der Zelle positioniert werden, dass sie gerade den Meniskus der Lösung berührt. Zwei ebenfalls in die Zelle ragende Glaskapillaren ermöglichen einen kontinuierlichen Austausch des Elektrolyten ohne ein Unterbrechen der

#### 4.1 Aufbau der Transferkammer

Potentialkontrolle. Bei dem Zulauf handelt es sich um eine Luggin-Kappilare, welche die Zelle leitend mit der Referenzelektrode verbindet. Dabei ist wichtig, den Abstand zwischen Elektrolytzulauf und Arbeitselektrode möglichst gering zu halten, damit der Elektrolytwiderstand und somit der Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Referenzelektrode minimal ist.<sup>[135]</sup> Das Absaugen der Lösung wird durch eine angeschlossene perizyklische Rotationspumpe ermöglicht.

Die Unterseite der EC-Zelle wird durch ein trapezförmiges  $\text{CaF}_2$ -Prisma begrenzt, welches für IR-Strahlung im Wellenzahlenbereich von 4000 bis etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$  durchlässig ist. Der Strahlengang des IR-Spektrometers verläuft unterhalb der EC-Zelle und leitet den Strahl durch das Prisma auf das Substrat mit einem Einstrahlwinkel von  $60^\circ$ , von wo aus dieser reflektiert und wieder durch das Prisma zurück zum Detektor geleitet wird. Entsprechend des Einstrahlwinkels weist das Prisma um  $60^\circ$  zur Grundfläche geneigte Stirnseiten auf. Trotz durchgehendem Spülen der *Glovebox* mit Argon erhöht sich bei längerer Messzeit der Anteil an gasförmigem Wasser in der Schutzgasatmosphäre durch Verdunsten des wässrigen Elektrolyten. Um eine Störung der  $\text{H}_2\text{O(g)}$  Schwingungsbanden im IR-Spektrum zu minimieren, wurde der Strahlengang unterhalb der EC-Zelle vom Rest der Glovebox abgetrennt und separat mit Argon gespült. Ebenso muss die Absorption des zwischen Prisma und Substrat befindlichen Elektrolyten möglichst gering gehalten werden. Dazu wird der Kristall auf dem Prisma abgesetzt, so dass eine nur wenige  $\mu\text{m}$  dicke Elektrolytschicht verbleibt.



**Abb. 4.3:** Schematische Zeichnung der EC-IRRAS-Zelle

## 4.2 Präparation und Charakterisierung der Probenoberfläche

Da eine allzu große Anzahl an Stufen und Unebenheiten an der Probenoberfläche speziell bei IR-spektroskopischen Untersuchungen im Reflektionsmodus zu starken Intensitätsverlusten führt, war es nötig, die Kristalloberfläche im UHV zu präparieren.

Verunreinigungen sowie auch die obersten Atomlagen wurden durch einen 20 minütigen Beschuss von Argonionen bei Raumtemperatur abgetragen. Hierzu wurden zuvor in der Ionenkanone ionisierte Argonatome mit einer Energie von 1000 eV auf die Oberfläche der Probe beschleunigt (*Sputtern*). Bei einem Argonpartialdruck von etwa  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar wurde, je nach Auftreffwinkel des Ionenstrahls, ein Probenstrom von bis zu 2,5  $\mu\text{A}$  messbar. Der Winkel wurde zwischen den einzelnen Präparationszyklen in einem Bereich zwischen senkrechtem Auftreffen und  $45^\circ$  zur Oberfläche variiert, um allzu große „Krater“ und Furchenbildung zu vermeiden.

Nach jedem *Sputter*vorgang wurde die Probe zur Ausheilung mikroskopischer Oberflächendefekte für 60 Minuten auf 650 – 700 K (*Tempern*) und anschließend kurz auf 900 K (*Flashen*) geheizt. Ein solcher Präparationszyklus (*Sputtern* – *Tempern*) wurde so lange wiederholt bis die Oberfläche rein war.

Zur Überprüfung der Reinheit der Oberfläche wurde vor jedem Transfer in die *Glovebox* die Auger-Spektroskopie genutzt. Das Spektrum der reinen Cu(100) Oberfläche weist charakteristische Signale bei 66 eV, 110 eV, 734 eV, 778 eV, 842 eV, 922 eV und 942 eV auf.<sup>[136]</sup> Auftretende Verunreinigungen waren typischerweise Sauerstoff (510 eV), Kohlenstoff (272 eV) und Stickstoff (389 eV), die normalerweise durch 5-6 Präparationszyklen entfernt werden konnten.

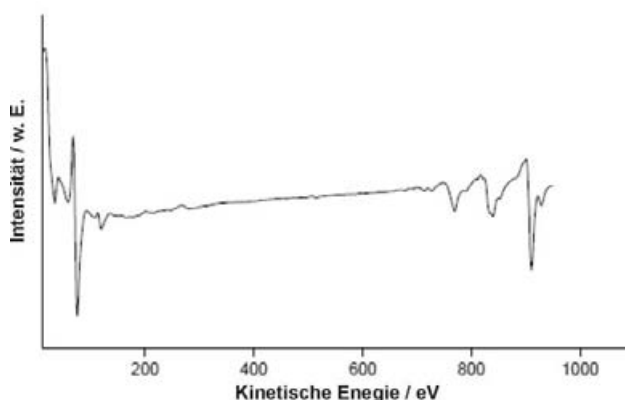
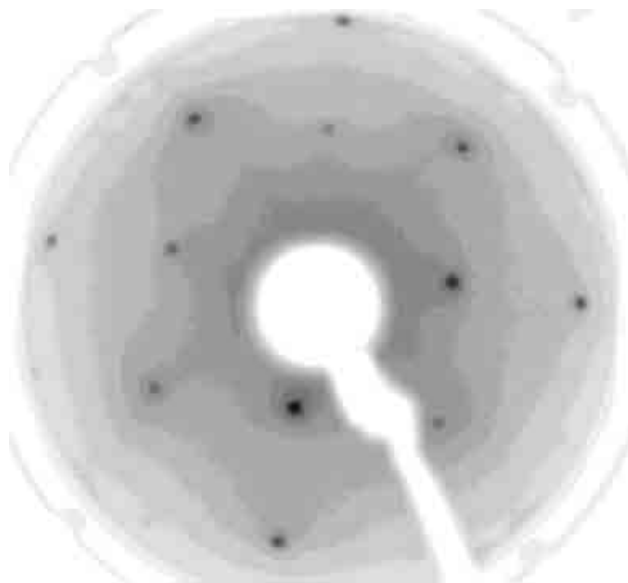


Abb. 4.4: Auger-Spektrum der präparierten Cu-Oberfläche



Desweiteren konnte die Oberfläche mittels Beugung niederenergetischer Elektronen charakterisiert und außerdem auf Verunreinigungen überprüft werden. Das LEED-Bild der freien Cu(100) Oberfläche zeigt die quadratisch angeordneten Beugungsreflexe der (100)-Ebene des fcc-Metalls.



**Abb. 4.5:** LEED Aufnahme der präparierten Cu(100)-Oberfläche mit 215 eV

### 4.2.1 Präparation der Elektrolyte

Zum Ansetzen sämtlicher Lösungen wurde destilliertes Wasser aus einer Millipore® Reinstwasseranlage verwendet, welches einen spezifischen Widerstand von  $< 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$  aufwies. Soweit möglich wurde auf Chemikalien der Qualitätsstufe Suprapur der Firma Merk (Darmstadt) zurückgegriffen. Dies bezieht sich auf die Salzsäure HCl zum Ansetzen des  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  Grundelektrolyten und die auf diesem basierenden Br<sup>-</sup> (KBr) und I<sup>-</sup> (KI) haltigen Elektrolyte (jeweils  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ).

Vor dem Gebrauch der Elektrolyte war es nötig, diese von gelöstem Sauerstoff zu befreien. Hierzu wurden diese mindestens eine Stunde mit dem nachgereinigten Argongas durchspült.

Viologenhaltige Lösungen wurden in einer Konzentration von  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  angesetzt. Die Viologensalze bedurften keiner weiteren Aufreinigung und wurden im Fall von Dibenzyl- (1,1'-Dibenzyl-4,4'-Bipyridin) und Diphenylviologen (1,1'-Diphenyl-4,4'-Bipyridin) mit einer Reinheit von  $> 99\%$  so eingesetzt, wie von der Firma Merk gekauft. Das alkylsubstituierte Diheptylviologen (1,1'-Diheptyl-4,4'-



Bipyridin) sowie das Dioctansäureviologen (1,1'-Dioctansäure-4,4'-Bipyridin) wurden von der Gruppe von T. Sagara der Nagasaki University, Japan bezogen.

Die Normalwasserstoffelektrode wurde in regelmäßigen Abständen mit frischer 0,5 M Schwefelsäure gefüllt und regeneriert, wobei auch die verwendete Schwefelsäure der Qualitätsstufe Suprapur entsprach.

#### 4.2.2 Zyklische Voltammetrie

Nach erfolgreichem Probentransfer wurde der Cu-Kristall zunächst in den Grundelektrolyten getaucht. Die hohe Affinität der im Grundelektrolyten enthaltenen Halogenide zu Kupfer sorgt dafür, dass restliche sich an der Oberfläche befindliche Verunreinigungen, speziell Sauerstoff, verdrängt werden.

Die Aufnahme zyklischer Voltammogramme war an diesem Punkt eine weitere Möglichkeit sich von der Reinheit der Oberfläche oder von derjenigen des Elektrolyten zu überzeugen.

Der Austausch des Grundelektrolyten gegen den jeweiligen viologenhaltigen Elektrolyten erfolgte immer unter Potentialkontrolle bei +100 mV (im Falle von KI-haltiger Lösung bei +50 mV), so dass die Kristalloberfläche zu keiner Zeit den Kontakt zum Elektrolyten verlor.

#### 4.2.3 IR-Spektroskopie

Über eine speziell gefertigte Feinvakuumkammer ( $p < 5 \cdot 10^{-3}$  hPa), in der ein Spiegelsystem ein Umschalten zwischen UHV-IR-Messungen und in situ IR-Messungen gestattet, ist ein Magna-IR® 560 Spektrometer der Firma Nicolet an die in der *Glove-Box* befindlichen EC-Zelle angeschlossen, ausgestattet mit einem pyroelektrischen dTGS-Detektor (deutertem Triglycinsulfat) mit KBr-Fenster für Aufnahmen von Transmissionsspektren, sowie einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Magna MCT-A (Quecksilber-Cadmium-Tellurid-) Detektor für Reflektionsspektren. Die IR-interne Spiegelkammer sowie der Probenraum für Transmissionsspektroskopie wurden vor und während der Messungen mit wasser- und CO<sub>2</sub>-freier Luft gespült (ca. 200 l h<sup>-1</sup> Volumenstrom). Wasser und CO<sub>2</sub> wurden mit Hilfe des FT-IR Purge Gas Generators der Firma Whatman entfernt. Stufenlose Variation der Polarisationssebene des IR-Strahls erlaubt ein elektromotorisch drehbarer Polarisator (0-180°). Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit der Software OMNIC, zur weiteren Bearbeitung wurde die Software OPUS genutzt. Die Berechnung der optischen Konstanten aus gemessenen Spektren im Transmissionsmodus erfolgte mit der

## 4.2 Präparation und Charakterisierung der Probenoberfläche

---

Software OPT-CO. Die Software FRESNEL wurde zur Berechnung der Reflektivität zur Bestimmung der Elektrolytschichtdicke, sowie zur Berechnung der Reflektionsspektren der adsorbierten Moleküle herangezogen. Beide Software Programme wurden von V. Zamlynnny (Acadia University, Kanada) zur Verfügung gestellt.

### Reflektionsmodus:

Zur Aufnahme von IR-Spektren im Reflektionsmodus wurde nach Einstellen des entsprechenden Potentials der Kristall wie oben beschrieben auf dem Prisma abgesetzt und dann die IR-Messung gestartet. Die Anzahl der aufgenommenen Scans variierte je nach Messung zwischen 100 und 1000 pro Spektrum. Alle weiteren Parameter sind in Tabelle 4.1 angegeben.

**Tabelle 4.1:** Einstellungen in der Software für IR-Messungen im Reflektionsmodus

<i>Resolution</i>	4 cm <sup>-1</sup>
<i>Aperture Setting</i>	2,7 mm
<i>Mirror Velocity</i>	1,8988 cm s <sup>-1</sup>
<i>Beamsplitter</i>	KBr
<i>Gain</i>	1

### Transmissionsmodus:

Die Messungen der Transmissionspektren erfolgten in einer Durchflusszelle der Firma Sigma Aldrich mit CaF<sub>2</sub> Fenstern und einem ca. 30 µm dicken *Teflonspacer*. Die genaue Schichtdicke wurde wie in Kapitel 3.2.6 beschrieben vor jeder Messung individuell bestimmt. Viologenlösungen wurden in H<sub>2</sub>O oder D<sub>2</sub>O mit einer Konzentration von 1% (Masse) angesetzt und nach Aufnahme eines Lösungsmittelspektrums in die Zelle gefüllt. Durch Abziehen des Lösungsmittelspektrums vom Spektrum mit Analyt kann dann das Spektrum des reinen Analyten erhalten werden. Vor Aufnahme des jeweiligen Spektrums wurde die Zelle für mehrere Stunden in der mit CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-freien Luft gespülten Probenkammer belassen.

Scanzahl pro Spektrum war hier jeweils 400 und lediglich die *Mirror Velocity* musste dem Detektor entsprechend auf 0.6329 cm s<sup>-1</sup> angeglichen werden. Alle anderen Parameter konnten wie im Reflektionsmodus beibehalten werden.

## 5 Das Redoxverhalten an der chlorid-modifizierten Cu(100)-Oberfläche

Die Redoxchemie von adsorbiertem Dibenzylviologen, 1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridin (DBV), an einer Cu(100)-Oberfläche ist bisher mittels zyklischer Voltammetrie und in situ EC-STM eingehend untersucht worden.<sup>[18, 19, 79]</sup> Desweiteren wurden bereits Untersuchungen mittels ex situ XPS an der reduzierten und oxidierten Spezies unternommen.<sup>[80]</sup> Im Folgenden soll hier nur eine kurze Einführung in das bisher bekannte Redoxverhalten des DBVs an der chloridmodifizierten Cu(100)-Oberfläche gegeben werden. Eine eingehendere Charakterisierung ist z. B. in der Dissertationsschrift von C. Zörlein zu finden.<sup>[137]</sup>

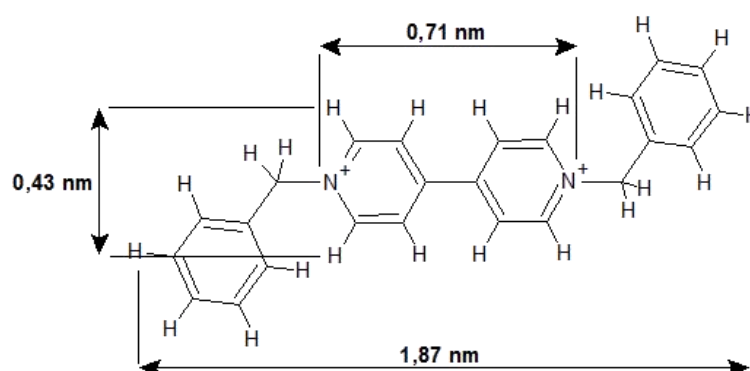


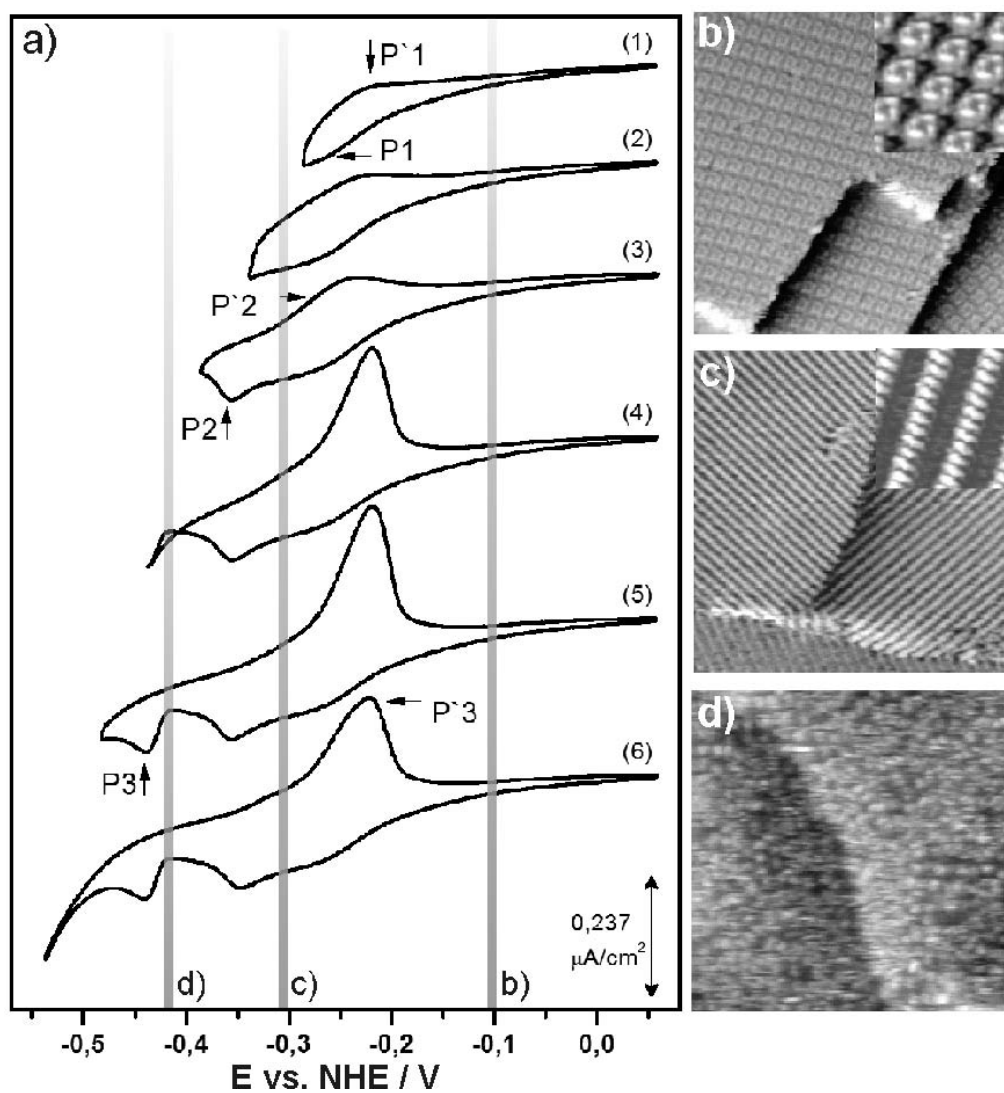
Abb. 5.1: Strukturformel des Dibenzylviologens

### 5.1 Charakterisierung durch Zyklovoltammetrie und in situ STM Untersuchungen

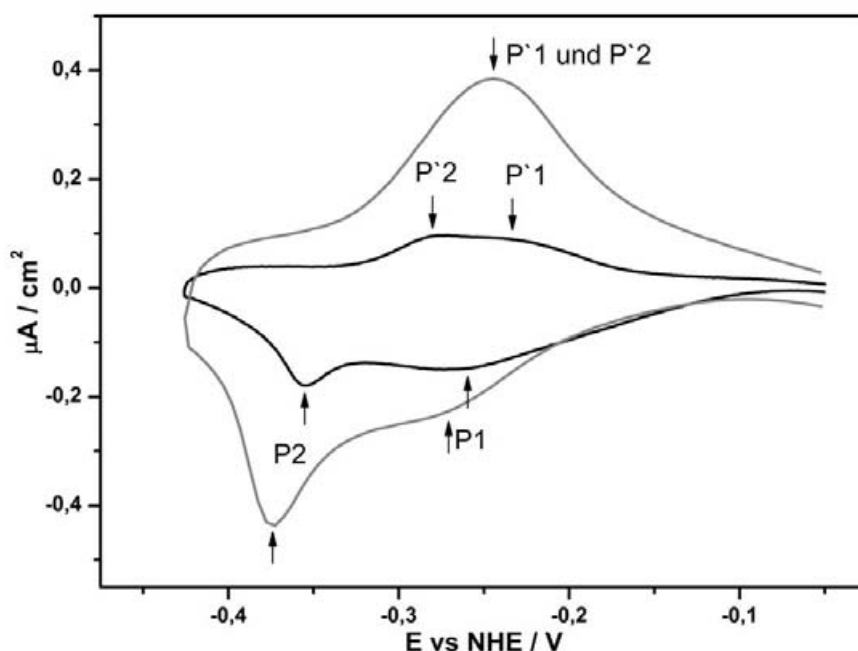
Das System weist ein komplexes Redoxverhalten auf. In Abbildung 5.2 a) ist eine Abfolge von zyklischen Voltammogrammen gezeigt, in denen schrittweise das kathodische Umkehrpotential gesenkt wurde. Die auftretenden Stromwellen im kathodischen Lauf lassen sich so den zugehörigen Stromwellen im anodischen Lauf zuordnen. Liegt die untere Potentialgrenze bei -290 mV, erscheint im CV nur ein kleines Signalkaap P1/P<sup>+</sup>1 bei Potentialen P1<sub>Max</sub> = -260 mV und P<sup>+</sup>1<sub>Max</sub> = -230 mV (CV (1)). Eine Erweiterung des Potentialbereiches auf -390 mV hat das Auftreten eines

weiteren Signalpaars bei  $P2_{\text{Max}} = -355 \text{ mV}$  und  $P^*2_{\text{Max}} = -280 \text{ mV}$  zufolge, wobei  $P^*2$  sich mit  $P^*1$  überlagert (CV (3)). Die dritte signifikante Änderung des CVs zeigt sich, wenn das Umkehrpotential den Wert von  $-430 \text{ mV}$  überschreitet. Ein weiteres Signalpaar ist nun zu beobachten. Während der reduktive Prozess zusammen mit der Wasserstoffentwicklung (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER) bei  $P3_{\text{Max}} = -430 \text{ mV}$  einsetzt, überlagert das Signal  $P^*3_{\text{Max}} = -220 \text{ mV}$  die Stromwelle des zuvor beobachteten Signals  $P^*1$ . Bei weiterer Absenkung des Potentials wächst  $P^*3$  weiter an (CV (4) und (5)); erst bei Erreichen der Wasserstoffentwicklung wird dieser Trend gebrochen, die Intensität des Signals nimmt ab und das Maximum ist zu höheren Potentialen hin verschoben (CV (6)). Dieses Verhalten und eine starke Abhängigkeit der Signalintensität und der Signalbreite von der Verweilzeit bei Potentialen unterhalb von  $-450 \text{ mV}$  ist auch von Pham et al. beobachtet worden.<sup>[79]</sup> Weiterhin ist bei diesen Potentialen ein gefärbter Film an der Elektrodenoberfläche aufgetreten, der durch die massive Reduktion der  $\text{DBV}^{2+}$  Spezies bis hin zur ungeladenen Spezies und die Bildung des schwerlöslichen ( $[\text{DBVCl}]_x[\text{DBV}^0]_y$ ) Salzes zu erklären ist (Kapitel 2.3.2). Es liegt nahe, dass das intensive Signal  $P^*3$  im CV der Oxidation dieses Films zuzuschreiben ist. Um die Bildung dieses Salzfilms zu vermeiden, wurde für die folgenden Untersuchungen das kathodische Umkehrpotential auf  $-400 \text{ mV}$  begrenzt.

Bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit stellt sich heraus, dass die Intensitäten der Stromwellen proportional zur Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit ansteigen und damit auf einen diffusionskontrollierten Prozess hindeuten. Die Strom-Potential-Verläufe für  $10 \text{ mV s}^{-1}$  und  $50 \text{ mV s}^{-1}$  sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Neben der deutlichen Intensitätszunahme der Signale ist auch eine leichte Zunahme der Potentialdifferenzen zwischen dem jeweiligen kathodischen und anodischen Signalmaximum zu verzeichnen. Dabei ist der Shift der Maxima des zweiten Redoxprozesses stärker, so dass das dominante Signal  $P^*2$  das Signal  $P^*1$  überdeckt und eine Differenzierung der Lagen der beiden Maxima schwierig macht. Im Allgemeinen weist aber die von der Vorschubgeschwindigkeit abhängige Peakposition auf kinetisch gehemmte Prozesse im System hin.



**Abb. 5.2:** a) Anodische und kathodische Stromwellen im Cu(100) CV mit DBV-haltigem Elektrolyten (10 mM HCl, 0,1 mM DBVCl<sub>2</sub>) bei schrittweiser Verringerung des kathodischen Umkehrpotentials; in situ EC-STM-Aufnahmen bei b) -0,1 V (52 x 52 nm, inlay 8 x 8 nm), c) -0,3 V (53 x 53 nm, inlay 7 x 7 nm) und d) -4,2 V (29 x 29 nm)<sup>[19, 79]</sup>



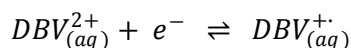
**Abb. 5.3:** Zyklovoltammogramme in DBV-haltigem Elektrolyten (10 mM HCl, 0,1 mM DBVCl<sub>2</sub>); Variation der Vorschubgeschwindigkeiten; 10 mV s<sup>-1</sup> (—) und 50 mV s<sup>-1</sup> (---)

Wie in den Aufnahmen der STM-Untersuchungen zu sehen ist, bildet das Dibenzylviologen an der chloridmodifizierte Cu(100)-Oberfläche eine lateral hoch geordnete Monolage. Abbildungen 5.2 b), c) und d) zeigen STM-Aufnahmen an charakteristischen Potentialen entlang des kathodischen Laufs zwischen 0 und -430 mV, deren Lage in dem CV in Abbildung 5.2 a) als graue Balken (b, c, d) angedeutet sind. Vor Einsetzen des ersten Redoxprozesses ist an der Oberfläche eine geschlossene Monolage quadratischer Einheiten sichtbar (Abb. 5.2 b)). Eine Nahaufnahme lässt erkennen, dass die einzelnen Quadrate sich wiederum aus vier Untereinheiten aufbauen. Diese Phase soll im Folgenden als Kavitanen-Phase bezeichnet werden. Eine Absenkung des Potentials bewirkt eine signifikante Änderung der Struktur der Monolage. Bei Erreichen der ersten Stromwelle P1 wandelt sich die Kavitanen-Phase in eine aus langen Streifen gebildete Struktur um (Abb. 5.2 c)). Auch hier zeigt die Nahaufnahme, dass diese Streifen aus einzelnen Moleküleinheiten aufgebaut sind. Die DBV-Einheiten scheinen in dieser Phase münzrollenartig gestapelt. Dieser Strukturwandel legt nahe, dass es sich hier um die erste Reduktion der DBV<sup>2+</sup> Spezies zum Radikalkation DBV<sup>•+</sup> handelt. So wäre die Art der Anordnung in der Streifen-Phase durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen des Bipyridinteils im Molekül, entsprechend der Dimerbildung in Lösung, zu erklären. Wird auch das Potential des zweiten Signals im kathodischen Lauf erreicht, findet sich an der Oberfläche eine vollkommen ungeordnete Ansammlung von Molekülen und

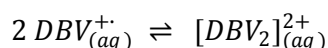
Molekülensembles (Abb. 5.2 d)). Dieser Vorgang wird von Pham et al. durch die Desorption von Chlorid durch die darüber liegende Viologenschicht erklärt. Dieser Ordnungs-Unordnungsprozess ist reversibel. So kann das Chlorid bei Wiedererhöhung des Potentials an der Kupferoberfläche readsorbieren und der Viologenschicht eine geordnete Restrukturierung ermöglichen. Eine geordnete Adsorbatschicht des DBV an der blanken Kupferoberfläche konnte mittels STM nur nach längerer Wartezeit in lokal begrenzten, kleinen Bereichen beobachtet werden.<sup>[19]</sup>

Die exakte Zuordnung der Signale im zyklischen Voltammogramm ist schwierig, da in diesem System sowohl Redoxprozesse an der Oberfläche als auch in Lösung stattfinden:

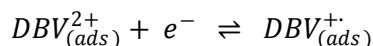
- 1) Reduktion und Oxidation des Viologens in der Lösung



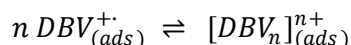
mit anschließender Dimerisierung durch Bildung von *Charge-Transfer* Komplexen



- 2) Reduktion und Oxidation der adsorbierten Spezies



mit eventuell anschließender Dimerisierung bzw. Polymerisierung an der Oberfläche



- 3) Adsorption und Desorption des Chlorids

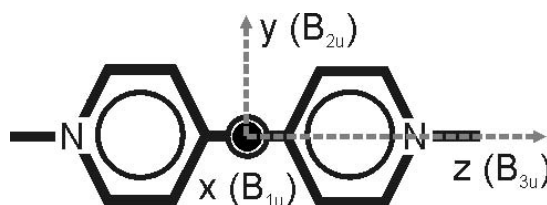
Durch die Ergebnisse der STM Untersuchungen ist es naheliegend, dass das Signalpaar P1/P`1 zumindest der Reduktion bzw. Oxidation der adsorbierten Spezies und das Signalpaar P2/P`2 demnach der Chloriddesorption und Adsorption zuzuordnen ist. Um den Redoxvorgang in der Viologenmonolage zweifelsfrei einem Potentialbereich zuordnen zu können, ist eine chemisch sensitive Messmethode nötig, die mit der in situ IR-Spektroskopie zur Verfügung steht.

## 5.2 Charakterisierung des Redoxverhaltens durch in situ SNIFTIR-Spektroskopie

Die Beobachtungen durch in situ STM-Messungen legen nahe, dass die Phasenumwandlung von der Kavitäten- zur Streifen-Phase mit der Reduktion der Dikationenspezies einhergeht. Die Änderung der elektronischen Struktur hat im

Allgemeinen auch eine Änderung des Absorptionsverhaltens der Moleküle zur Folge. Eben diese Änderung, speziell im Absorptionsspektrum der an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Spezies, kann mittels der SNIFTIR-Spektroskopie untersucht werden. Da sich im gesamten untersuchbaren Potentialbereich an der Cu(100)-Oberfläche eine mehr oder minder geordnete adsorbierte Viologenschicht befindet, sind durch Vergleichen der Spektren bei unterschiedlichen Potentialen nur die Änderungen in der Adsorbatschicht und daher nicht sämtliche Absorptionsbanden zu beobachten. Dies erleichtert die Zuordnung und Interpretation der auftretenden Banden.

Im Fall des Dibenzylviologens ist der Wellenzahlenbereich der (C = C)- und (C = N)-Valenzschwingungen, im Folgenden Ringschwingungen genannt, zwischen  $1700\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  von Interesse. Die Ringschwingungen der Benzolreste sind durch die verbrückende Methylengruppe von Änderungen der Schwingungsfrequenzen durch ein zusätzliches Elektron nur geringfügig betroffen, da sich in diesem Fall die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen auf den Bipyridinteil des Moleküls beschränkt. Die IR-aktiven Schwingungsmodi im Bipyridinteil des Moleküls lassen sich grob in drei Gruppen einteilen, die sich in der Richtung des jeweiligen Übergangsdipolmoments im Bezug auf die drei Hauptsymmetrieachsen unterscheiden. Abbildung 5.4 illustriert die Zuordnung der Achsen x, y, und z innerhalb des Bipyridins zu den drei Kategorien von asymmetrischen Schwingungsmodi. Während x senkrecht zu den Ringebenen orientiert ist und die Richtung der Dipolmomente der  $B_{1u}$ - (*out of plane*) Schwingungsmodi repräsentiert, liegen die Achsen y und z in der Ebene der Pyridinringe. Entlang der langen Molekülachse z sind die Dipolmomente der  $B_{3u}$ -Schwingungen gerichtet, entlang der zu dieser senkrecht orientierten y-Achse weisen die Dipolmomente der  $B_{2u}$ -Schwingungen. Sämtliche Schwingungsmodi der  $B_{2u}$ - und  $B_{3u}$ - sind *in plane* Schwingungen. Sie setzen sich zu unterschiedlichen Teilen aus Streckschwingungen des Kohlenstoffgerüsts ( $\nu_{\text{Ring}}$ ) und Deformationsschwingungen ( $\delta_{\text{CH}}$ ) der CH-Bindungen am Ringgerüst zusammen.



**Abb. 5.4:** Die drei Hauptachsen des Bipyridins im Viologen. Die x-Achse ragt in dieser Darstellung senkrecht aus der Papierebene heraus.<sup>[138]</sup>

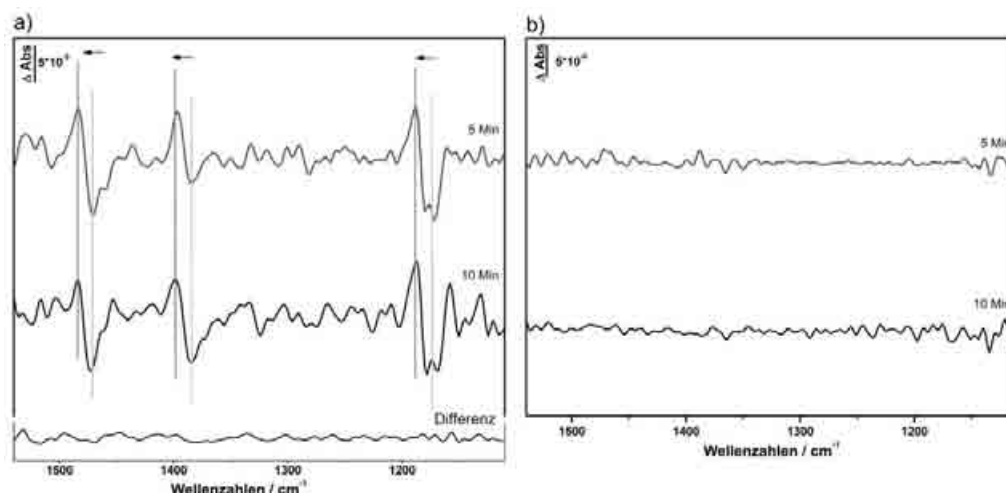


Vergleiche der Schwingungsanalyse für Bipyridine von Topalci et al.<sup>[139]</sup> mit der Analyse für Methylviologen von Hester et al.<sup>[140]</sup> zeigen, dass das Modell des Bipyridins in erster Näherung auf den Bipyridinteil der Viologene übertragbar ist.

### 5.2.1 Das Adsorptionsverhalten des DBV

Als erster Schritt zur Beobachtung der Viologenmonolage an der Elektrodenoberfläche wurde der Prozess der Adsorption untersucht. Dabei ist von Interesse, ob und in welchem Zeitfenster sich das zu untersuchende System stabil verhält. Abbildung 5.5 zeigt Differenzspektren bei 0 mV. Das Referenzspektrum wurde direkt nach Eintauchen des Kristalls in den Elektrolyten aufgenommen. Solange sich der Kristall zur Aufnahme der IR-Spektren an das Prisma gedrückt befindet, ist auf Grund der geringen Ausmaße der Dünnschicht ein Fortschreiten des Adsorptionsprozesses auszuschließen. Nach Aufnahme des Referenzspektrums wurde der Kristall unter Potentialkontrolle für eine gewisse Zeit angehoben und anschließend zur weiteren Spektrenaufnahme wieder absenkt. Im Vergleich zu den mit *s*-polarisiertem Licht aufgenommenen Spektren (Abb. 5.5 b)) ist nach 5 Minuten ein Shift dreier Absorptionsbanden zu höheren Frequenzen hin zu beobachten. Nach einer Adsorptionszeit von etwa 10 Minuten sind keine weiteren Änderungen der Absorptionsspektren zu verzeichnen. So weist ein Differenzspektrum nach 10 Minuten gegenüber dem nach 5 Minuten als Referenzspektrum, in Abbildung 5.5 a) mit Differenz gekennzeichnet, keine grundlegenden Änderungen auf. Eine längere Verweilzeit bei 0 mV löst weder an der Oberfläche noch in Lösung eine messbare Änderung aus.

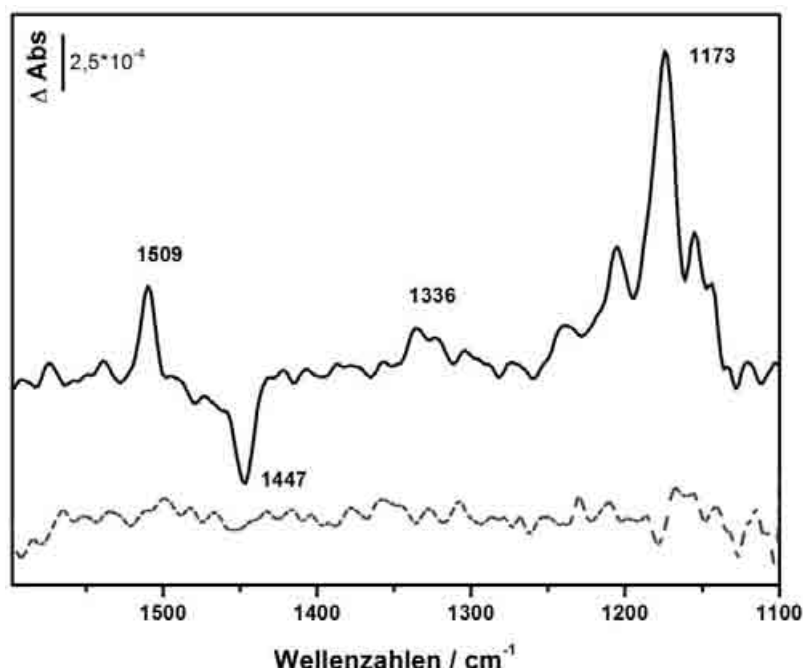
Ein Shift von Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Zeit kann durch eine Erhöhung der Oberflächenkonzentration und damit eine Erhöhung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Viologenmonolage erklärt werden.<sup>[73]</sup> Da die Zunahme der Oberflächenkonzentration aber auch mit einer signifikanten, allgemeinen Intensitätszunahme der Absorptionsbanden einhergehen sollte, kann davon ausgegangen werden, dass der reine Adsorptionsprozess schon kurz nach Eintauchen in die Viologenlösung zum größten Teil abgeschlossen ist. Die Frequenzzunahme ist vielmehr damit zu erklären, dass eine Umordnung an der Oberfläche stattfindet, um eine höhere laterale Ordnung zu erreichen. Eine höhere Ordnung bedeutet gleichzeitig eine Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen. Um im Folgenden von einem messbar vollständig abgelaufenen Adsorptions- und Ordnungsprozess ausgehen zu können, wurde vor jeder Messung nach Eintauchen des Kristalls auf das Einstellen des Gleichgewichtes an der Oberfläche gewartet und mittels SNIFTIRS überprüft.



**Abb. 5.5:** Änderung der SNIFTIR-Spektren an der Cu(100)-Oberfläche in DBV-haltigem Elektrolyten bei 0 mV mit zunehmender Adsorptionszeit; a) unter *p*-Polarisation und b) unter *s*-Polarisation des einfallenden Lichts mit dem jeweiligen Spektrum kurz nach Eintauchen in den Elektrolyten. Das untere Spektrum in a) zeigt das Differenzspektrum zwischen 5 und 10 Minuten. 128 Scans pro Spektrum

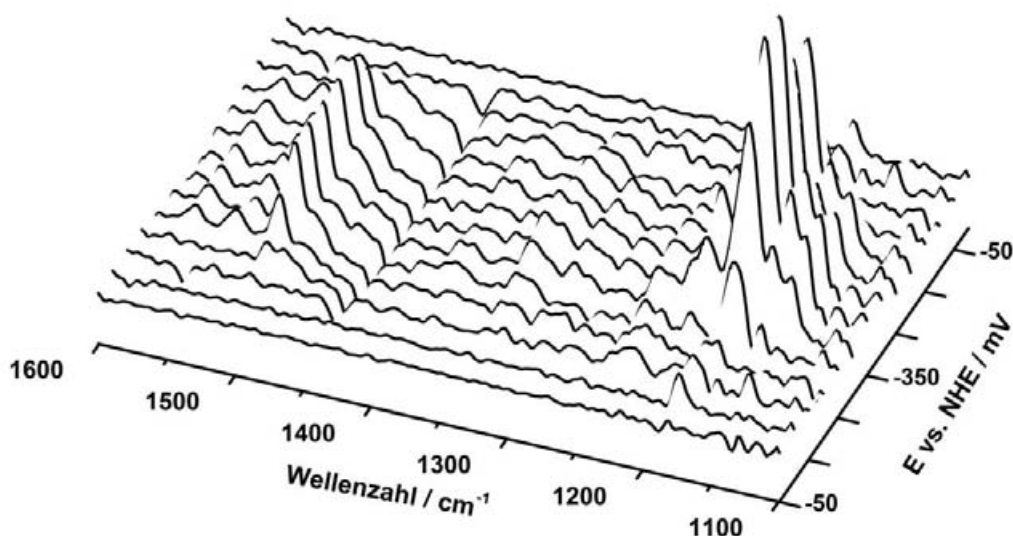
### 5.2.2 Phasenumwandlung von der Kavitanden- zur Streifen-Phase

Nach Einstellen des Gleichgewichts an der Oberfläche kann das anliegende Potential schrittweise gesenkt werden, um Änderungen im Absorptionsverhalten durch die Reduktion der Oberflächenspezies zu detektieren. Um sicherzustellen, dass die im *p*-Spektrum zu beobachtenden Signale den Änderungen innerhalb der Monolage zuzuordnen sind, können die parallel gemessenen *s*-Spektren zum Vergleich herangezogen werden. In Abbildung 5.6 werden exemplarisch für die gesamte Messreihe das *p*- und das *s*-Differenzspektrum bei -350 mV einander gegenüber gestellt. Es wird deutlich, dass im *s*-Spektrum keinerlei der im *p*-Spektrum zu beobachtenden Signale detektiert werden können. Das heißt, dass keinerlei Änderungen der Signale der gelösten Spezies auftreten. Das wiederum bedeutet, dass sämtliche im *p*-Spektrum detektierbaren Differenzen einer Änderung innerhalb der Viologenzlage zuzuschreiben sind und eine Interpretation der Signale hinsichtlich des Redoxzustandes und der Orientierung an der Oberfläche erfolgen kann.



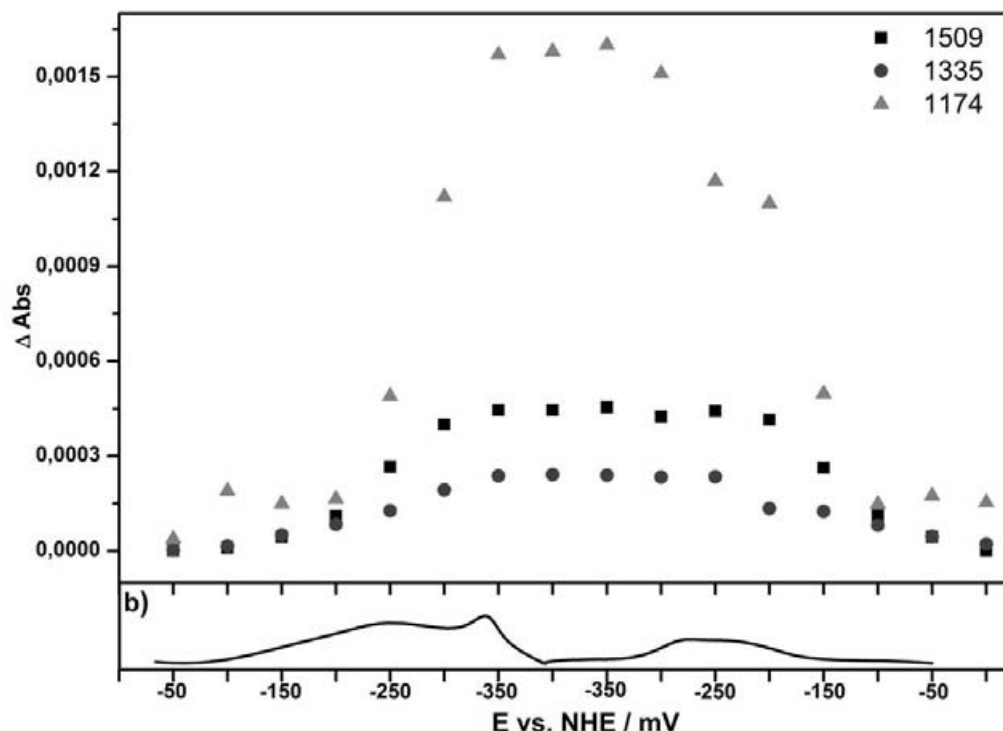
**Abb. 5.6:** Spektrum der DBV Monolage bei -350 mV; Referenzspektrum bei 0 mV mit *s*- (gestrichelte Linie) und *p*- (durchgezogene Linie) polarisiertem Licht. 128 Scans pro Spektrum

Abbildung 5.7 zeigt eine Serie von SNIFTIR-Spektren, die innerhalb eines Zyklus aufgenommen wurden. Dabei wurde das Potential schrittweise um 50 mV mit  $10 \text{ mV s}^{-1}$  variiert und jeweils ein Spektrum aufgenommen. Für das Referenzspektrum wurden die Bedingungen in Analogie zu den STM-Untersuchungen von Pham et. al so gewählt, dass an der Oberfläche nur die Kavitätenstruktur vorhanden ist (0 mV). Mehrere deutliche Signale werden in den Spektren sichtbar, wenn das Potential -200 mV unterschreitet. Im CV beobachtet man in diesem Bereich den Beginn der Stromwelle des P1 Signals. Auf Grund dessen liegt es nahe, den im CV messbaren Reduktionsvorgang mit dem veränderten Absorptionsverhalten der Moleküle an der Elektrodenoberfläche in Verbindung zu bringen. Noch vor Erreichen der ersten Stromwelle im kathodischen Lauf zeigen sich erste Änderungen im *p*-Spektrum: eine negative Bande bei  $1447 \text{ cm}^{-1}$  und ein breites Signalmultipllett im Bereich von  $1250 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1130 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei sind drei deutliche Signale bei 1227, 1184 und  $1144 \text{ cm}^{-1}$  auszumachen. Wird die Stromwelle P1 erreicht fällt zunächst auf, dass das negative Signal der 1447er Bande weiterhin an Intensität verloren hat. Neben den oben aufgezählten Banden gewinnen weitere Absorptionsbanden deutlich an Intensität. So sind im oberen Frequenzbereich drei weitere Banden bei 1572, 1538 und  $1509 \text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen. Ein neuer Signalsatz zeigt sich um  $1335 \text{ cm}^{-1}$  und das komplexe Signalmultipllett im unteren Frequenzbereich wird um vier weitere deutlich auszu-



**Abb. 5.7:** 3D-Potentiodynamisches SNIFTIR-Spektrum der DBV-Monolage an der Cu(100)-Oberfläche im kathodischen und anschließenden anodischen Lauf zwischen -50 und -350 mV mittels p-polarisiertem Licht; Referenzspektrum 0 mV, 128 Scans pro Spektrum

machende Signale mit 1241, 1205, 1174 und 1155 Wellenzahlen erweitert. Mit Erreichen von -300 mV erlangen die Banden oberhalb von  $1250\text{ cm}^{-1}$  ihre maximale Intensitätsänderung, die Banden im unteren Frequenzbereich jedoch gewinnen auch bei weiterer Senkung des Potentials an Intensität. Das Umkehrpotential dieses Zyklus wurde kurz nach Abschluss der Chloriddesorption bei -400 mV gewählt, so dass eine Salzbildung an der Elektrode weitgehend vermieden werden konnte. Im anodischen Lauf bleiben die Bandenintensitäten zunächst konstant, bis sie oberhalb von -200 mV wieder deutlich an Intensität verlieren, bis schließlich bei 0 mV bezüglich der Absorption der Ausgangszustand wieder erreicht wird. Auch dies korreliert mit der im CV gemessenen anodischen Stromwelle P'1. Allerdings ist ein leichtes Hystereseverhalten bei diesem Prozess zu beobachten. So liegt ein deutlicher Rückgang der Absorptionssignale erst vor, wenn im CV das Signal P'1 schon durchlaufen worden ist. Zur besseren Übersicht über die Intensitätsänderungen in Abhängigkeit vom Potential sind in Abbildung 5.8 die Intensitäten der drei prägnantesten positiven Banden aufgetragen und dem Strom-Potentialverlauf gegenübergestellt. In dieser Darstellung ist gut zu erkennen, dass speziell die Banden bei  $1509\text{ cm}^{-1}$  und  $1335\text{ cm}^{-1}$  bei Erreichen der Stromwelle P1 im kathodischen Lauf an Intensität gewinnen, unterhalb dieses Potentials sich nahezu konstant verhalten und erst nach Überschreiten des Signals P'1 im anodischen Lauf wieder abnehmen. Die Banden im Bereich von  $1250\text{ bis }1130\text{ cm}^{-1}$  zeigen ein komplexeres Verhalten. Exemplarisch für das Multi-

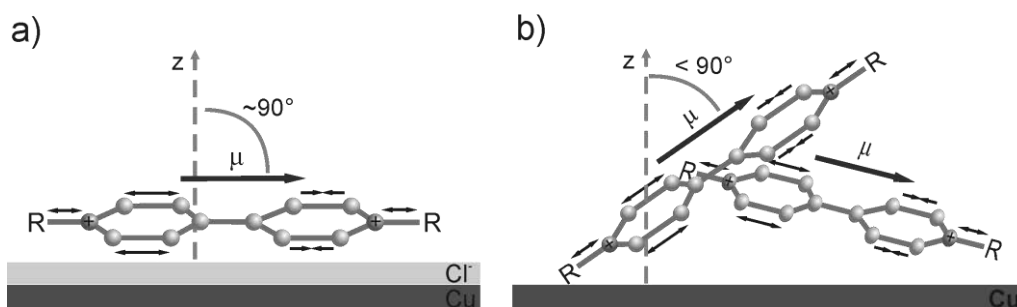


**Abb. 5.8:** Intensitäten signifikanter SNIFTIRS-Banden von DBV adsorbiert auf einer chloridmodifizierten Cu(100)-Elektrode in Abhängigkeit des anliegenden Potentials (a) und dem korrespondierenden Strom-Potential-Verlauf (b)

plett wurde in Abbildung 5.8 die intensitätsstärkste Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  aufgetragen. Die Intensitätszunahme ist nicht mit Überschreiten des Potentials P1 beendet, sondern ist erst unterhalb des Potentials der Chloriddesorption konstant. Desweiteren ist ein signifikanter Intensitätsverlust im anodischen Lauf nach Überschreiten des Potentials P'2 zu beobachten. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Banden um  $1241$ ,  $1205$  und  $1155\text{ cm}^{-1}$ . Eine differenzierte Zuordnung der Banden ist auf Grund der Komplexität des Signalsatzes sehr schwierig. In diesem Frequenzbereich liegen hauptsächlich die Absorptionsbanden der *in-plane* Deformationsringschwingungen und der Streckschwingungen mit Beteiligung der Stickstoff-Substituenten-Bindung. So wurde zum Beispiel von Goshal et al.<sup>[141]</sup> bei der Schwingungsanalyse von Methylviologen die Absorptionsbande bei  $1158\text{ cm}^{-1}$  als  $B_{3u}$  Schwingung identifiziert, deren Hauptanteil in der Schwingung zwischen dem Stickstoffatom des Bipyridins und dem Substituenten liegt ( $\nu(\text{N-R})$ ), sowie  $\nu(\text{CCH})$ -Ringschwingungen, deren Übergangsdipolmomente in der Summe entlang der langen Molekülachse liegen. Die Frequenzen der Banden in diesem Bereich erweisen sich nicht nur als substituentenabhängig, sondern auch als empfindlich für den Redoxzustand der Viologenspezies. Neben einem Shift zu höheren Frequenzen bei Reduktion durch den

Zusatz eines weiteren Elektrons in das  $\pi$ -Elektronensystem des Bipyridinteils, kann es ebenfalls zu einer Frequenzänderung durch Bildung von Dimeren kommen.<sup>[73, 141, 142]</sup> Dies führt dazu, dass in diesem Frequenzbereich mehrere Prozesse detektierbar sind, die zum Teil gleichzeitig stattfinden. Neben der Entstehung der reduzierten Spezies, zunächst als Monomer, und die anschließende Dimerbildung, kann auch die zunehmende Unordnung an der Oberfläche durch die Chloriddesorption ein Grund für die zunehmenden Intensitäten der Banden in diesem Bereich sein.

Ausgehend von den STM-Aufnahmen kann vorerst angenommen werden, dass die lange Achse des Bipyridinteils in beiden geordneten Strukturen nahezu parallel zur Oberfläche orientiert ist. Eine genaue Orientierungsanalyse folgt in Kapitel 7.1. Wird nun Chlorid von der Elektrodenoberfläche desorbiert, liegt eine stark ungeordnete Viologenschicht vor. Hier lässt sich mittels STM nicht mehr bestimmen inwiefern die einzelnen Moleküle noch parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Zieht man nun die Ergebnisse der SNIFTIRS Untersuchungen hinzu, so kann vermutet werden, dass die Intensitätszunahme der Absorptionsbanden im Bereich der  $\nu(\text{N-R})$  Schwingung einem kleineren mittleren Winkel der Molekülachse zur Oberflächennormalen und damit einer höheren Dipolkomponente senkrecht zur Oberfläche geschuldet ist. Readsorbiert das Chlorid bei entsprechendem Potential wieder, kann die laterale Ordnung der Streifen-Phase wieder hergestellt werden und ein Intensitätsverlust der entsprechenden Absorptionsbanden tritt auf.



**Abb. 5.9:** Schema der Orientierung des Übergangsdipolmoments  $\mu$  der  $B_{3u}$  Modi zur Elektrodenoberflächennormalen  $n$ . a) Bei Anwesenheit von Chlorid in der geordneten Streifen-Phase schließen  $\mu$  und die Oberflächennormale einen Winkel nahe  $90^\circ$  ein, die Intensität der Absorptionsbande ist minimal. b) Bei Abwesenheit von Chlorid in der ungeordneten Phase ist der mittlere Winkel  $< 90^\circ$ , die Absorptionsintensität nimmt zu.

Im Gegensatz zum Signalmultipllett lassen sich die übrigen Signale der SNIFTIR-Spektren direkt zuordnen. Die Interpretation dieser Signale kann sowohl erste Hinweise auf Umoorientierungsprozesse im Zusammenhang mit den Strukturänderungen als auch auf den Redoxzustand der adsorbierten Spezies geben. Die ab etwa -150 mV negativ verlaufende Absorptionsbande bei  $1447\text{ cm}^{-1}$  kann

einem der  $B_{2u}$  Ringschwingungsmodi (*ring breathing mode*) zugeordnet werden, dessen Übergangsdipolmoment in der Ebene des jeweiligen Pyridinrings liegt.<sup>[139, 143]</sup> Ein Intensitätsverlust dieser Bande lässt vermuten, dass mit negativerem Potential eine Umorientierung des Bipyridinteils stattfindet. Der mittlere Winkel, den die Ringebenen mit der Oberflächennormalen einschließen, nimmt zu. Im Mittel scheinen die Ringebenen des Bipyridinteils flacher auf der Oberfläche zu liegen. Eine vollkommen parallele Ausrichtung der Ebenen kann allerdings auf Grund der STM-Aufnahmen ausgeschlossen werden, da ausgehend von diesen eine Struktur, aufgebaut aus mittels  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen geschichteten Bipyridineinheiten, nahegelegt wird.

Die positiven Signale oberhalb von 1250 Wellenzahlen können eindeutig der reduzierten Spezies des Viologens zugeordnet werden. Sie resultieren aus speziellen vibronischen Wechselwirkungen und sollen im Folgenden erklärt werden.

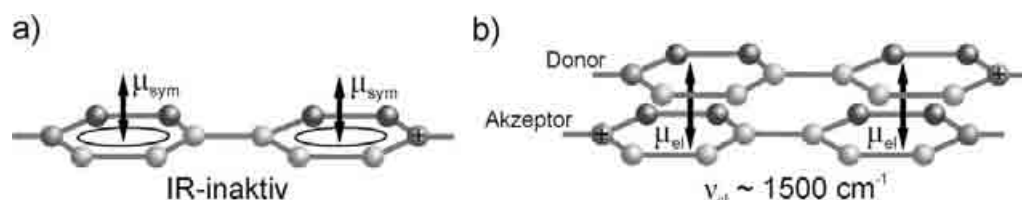
### 5.2.3 Das *Ferguson-Vibronic-Modell*

Es ist bekannt, dass Viologene in ihrer radikalischen Form ( $V^{\bullet+}$ ) in wässriger Lösung Dimere bilden, während sie in organischen Lösungsmitteln eher in ihrer monomeren Form vorliegen. IR-spektroskopische Untersuchungen solcher Lösungen wurden u. a. von Brienne et al. durchgeführt.<sup>[144]</sup> Dimerhaltige Lösungen zeigten Absorptionsbanden bei 1641, 1605, 1511, 1422, 1340, 1201 und 1184  $\text{cm}^{-1}$ . Entsprechende Banden wurden für unterschiedlich substituierte Viologene sowie diverse Elektrodenmaterialien und Elektrolytlösungen gefunden.<sup>[15, 72, 142, 145]</sup> Sie konnten nun nicht nur der reduzierten Viologenspezies, sondern auch der dimeren bzw. der komplexierten Spezies zugeordnet werden. Auffällig an der Lage dieser Banden war, dass die Frequenzen nach Berechnungen den Schwingungsmodi vollkommen symmetrischer  $A_g$ -Modi entsprechen und daher nicht IR aktiv sein dürften. Eine Erklärung findet sich im *Ferguson-Vibronic-Modell*.

Ferguson untersuchte 1958 binäre *Charge-Transfer* (CT-) Komplexe, wie z. B. Benzol-Chlor Komplexe, in denen mittels IR-Spektroskopie unter normalen Umständen total symmetrische Cl-Cl-Streckschwingung detektierbar sind. Er führte dies zurück auf die ständige Änderung der Ionisierungsenergie bzw. Elektronenaffinität im Komplex durch die molekulare Schwingung.<sup>[146, 147]</sup> Dadurch variiert die transferierte Ladung im Komplex und ein sich, entsprechend der molekularen Schwingungsfrequenz, permanent änderndes Übergangsdipolmoment entsteht. Eine solche elektronisch-vibronische Kopplung wurde von Rice 1979 theoretisch näher betrachtet.<sup>[148]</sup>



In *Charge-Transfer* Komplexen, aufgebaut aus organischen Ionen-Radikalen, können total symmetrische Schwingungsmodi der *CT*-Komplexe eine von Null verschiedene Schwingungskopplung eingehen. Dies kann in Phase (*in phase*), also unter gleichzeitigem Strecken bzw. Stauchen von Bindungen geschehen, so dass sich das Gesamtdipolmoment des Komplexes nicht ändert. Die so gekoppelten Schwingungsmodi sind vollkommen unbeeinflusst von der Extraladung im Radikalelektronensystem. Sie sind weiterhin nur Raman-aktiv und daher nicht von den Signalen der Monomere zu unterscheiden. Finden die Molekülschwingungen in Antiphasse (*out of phase*) statt, ändert sich das Gesamtdipolmoment des *Charge-Transfer* Komplexes. In diesem Fall kommt es zur Oszillation der Energien der im *Charge-Transfer* involvierten Molekülorbitale, also der übertragenen Ladung zwischen den Molekülen. Die Oszillation erfolgt in der Frequenz der koppelnden molekularen Schwingungen und ist umso stärker, je gleichartiger die Komponenten des Komplexes sind, da Schwingungssymmetrien und Frequenzen sich umso mehr ähneln. Die Wechselwirkungen zwischen molekularer und elektronischer Schwingung bewirken eine leichte Verringerung der Schwingungsfrequenz gegenüber dem Monomer und einer Intensivierung der Absorptionsbanden. Das Übergangsdipolmoment solcher *CT*-Banden ist entlang der Übertragungsrichtung der Ladung gerichtet. Durch die *out of phase* Kopplung der symmetrischen Schwingungen sind die entstandenen *CT*-Schwingungen IR-aktiv.



**Abb. 5.10:** Modell der symmetrischen Ringschwingung im Monomer (a) und des resultierenden Übergangsdipolmoments aus der *out of phase* Kopplung im *CT*-Komplex (b)

Übertragen auf die Radikalkationen der Viologene in Lösung lassen sich die Dimere als eindimensionale *CT*-Komplexe beschreiben. Zwei der Radikalkationen sind mit den Ringebenen des Bipyridinteils parallel zueinander angeordnet (*face-to-face*) wodurch ein Überlappen der einfach besetzten  $\pi^*$ -Orbitale der aromatischen Ringsysteme möglich ist. Dies führt zu anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Bipyridineinheiten,<sup>[149]</sup> die den repulsiven Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Molekülen entgegenwirken. Auf den Bipyridinteil begrenzt gehören die Komplexe zur  $D_{2h}$ -Raumgruppe. Die von Natur aus IR-inaktiven symmetrischen Ringschwingungen koppeln u. a. *out of phase* miteinander und werden durch die

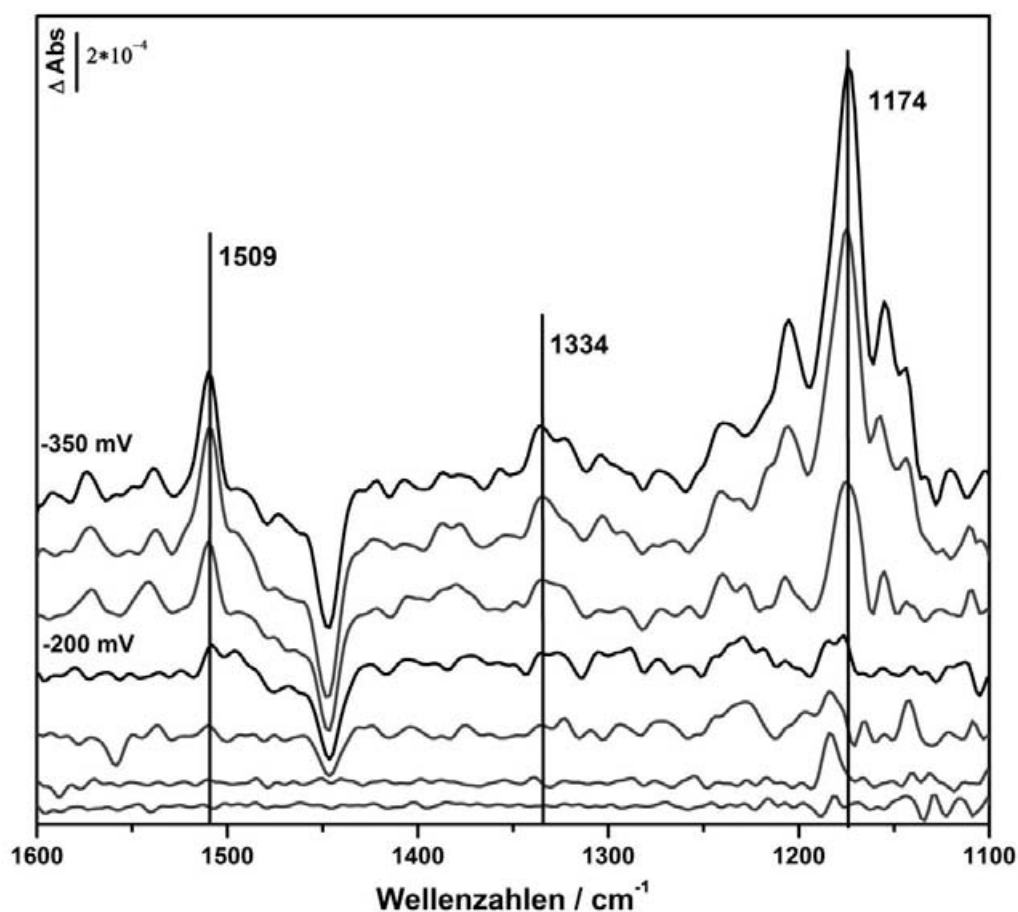


Ladungspolarisation aktiviert, die durch den ständigen wechselseitigen Ladungstransfer zwischen den zwei Bipyridineinheiten entsteht. Das Übergangsdipolmoment ist entsprechend der Ladungspolarisation senkrecht zu den Ringebenen gerichtet. Der Ladungstransfer zwischen den Molekülen stabilisiert die Dimere in wässriger Lösung, so dass eine Koexistenz von Monomeren und Dimeren nur möglich ist, falls stabilisierende Anionen wie z. B.  $\text{ClO}_4^-$ -Anionen zugegen sind.<sup>[75, 93, 150]</sup> Arihara et al. zogen zur Untersuchung von Heptylviologen auf Gold DFT-basierte Rechnungen der Schwingungsfrequenzen heran.<sup>[74]</sup> Vier signifikante Absorptionsbanden der CT-Komplexe, deren Dipolmoment senkrecht zu den Ringebenen orientiert ist, konnten für das System mit Wellenzahlen von 1176, 1327, 1508 und  $1611\text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden. Daraus, dass diese Signale mit relativ hoher Intensität mittels Reflektions-Absorptions-Spektroskopie messbar waren, schloss die Gruppe, dass sich dimere Einheiten an der Oberfläche mit den Ringebenen parallel zur Oberfläche (*face-on*) anordnen.

Vergleichbare Banden, wie z. B. durch Arihara et al. beobachtet, konnten hier auch für das Dibenzylviologen auf der mit Chlorid bedeckten Oberfläche detektiert werden, wenn das Potential der ersten Stromwelle im kathodischen Lauf erreicht worden ist. Dabei wird die um  $1611\text{ cm}^{-1}$  liegende Bande vom breiten Signal der  $\delta(\text{H-O-H})$  Deformationsschwingungen überlagert. Die CT-Bande bei etwa  $1176\text{ cm}^{-1}$  liegt im Multiplett, während die Banden bei 1508 und  $1334\text{ cm}^{-1}$  erst ab -200 mV klar an Intensität gewinnen (Vergleich der *p*-Spektren in Abhängigkeit vom Potential siehe Abbildung 5.11). Das Auftreten der Banden bestätigt die Vermutung, dass das Signal P1 im kathodischen Lauf der Zyklovoltammogramme des Dibenzylviologens der Reduktion mindestens der Oberflächenspezies entspricht. Aus den STM Aufnahmen wird allerdings klar, dass es sich hierbei keinesfalls um einzelne Dimere an der Oberfläche handelt, sondern vielmehr um *Charge-Transfer* Komplexe aus einer Mehrzahl von einzelnen Viologeneinheiten, die sich zu einer Art CT-Polymer zusammenschließen. Dabei unterscheiden sich die Wechselwirkungen nicht wesentlich von denen im Dimer, nur dass der Ladungstransfer der radikalischen Extraladung nicht auf zwei Dimere begrenzt zu sein scheint, sondern die zusätzliche Ladung des Radikals in dem CT-Polymer über eine weite Strecke delokalisiert vorliegt.

Eine *face-on* Orientierung, wie von Arihara et al. postuliert, kann in der Streifen-Phase des Dibenzylviologens auf Grund der STM Aufnahmen ausgeschlossen werden. Die eindeutig detektierbare Intensität der CT-Banden ist andererseits aber auch ein Hinweis darauf, dass eine streng senkrechte Anordnung der Ringebenen (*edge-on* Konfiguration) ausgeschlossen werden muss. Die Ringebenen der Bipyridineinheiten müssen also in der Streifen-Phase mit einem Winkel zwischen  $0^\circ$

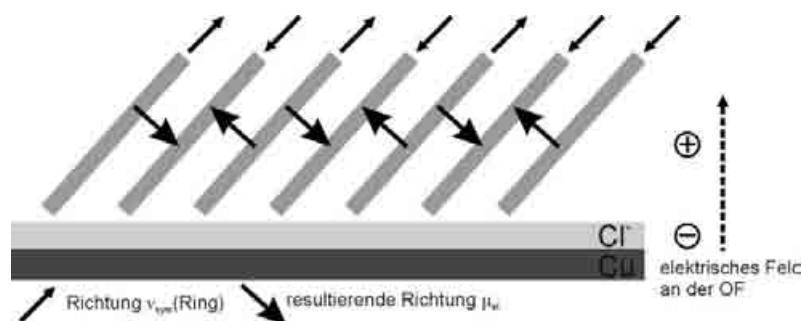
und  $90^\circ$  vorliegen. Zur konkreten Orientierungsanalyse der Oberflächenspezies eignen sich die *CT*-Banden allerdings nicht, da die Intensität nicht nur auf die Orientierung zurückzuführen ist, sondern auch auf die oben erwähnten Wechselwirkungen von molekularer und elektronischer Schwingungskopplung, die zusätzlichen Einfluss auf die Intensität der *CT*-Banden nehmen. Eine konkrete Orientierungsanalyse der Ringebenen kann aber über die Ringschwingungsbande bei  $1447\text{ cm}^{-1}$  mit einem Übergangsdipolmoment parallel zur Ringebene erfolgen. Darauf soll in Kapitel 7.1 näher eingegangen werden.



**Abb. 5.11:** Differenzspektrum des adsorbierten Dibenzylviologens in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von  $-50\text{ mV}$  (unten) bis  $-350\text{ mV}$  (oben) mit dem Referenzspektrum bei  $0\text{ mV}$ . *p*-Polarisation, Scanzahl 128 pro Spektrum

Bei vollkommen regelmäßiger Anordnung der Moleküle, mit immer gleichbleibendem Abstand zwischen den wechselwirkenden Einheiten tritt ein sich inmitten eines Polymerstreifens befindliches Molekül mit beiden nächsten Nachbarn in Wechselwirkung. Um die Bedingung zur elektronischen Schwingungskopplung zu erfüllen, muss dieses mit beiden Partnern in *out of phase* Schwingungskopplung

treten. Wie in Abbildung 5.12 schematisch dargestellt, führt die eine Kopplung zu einem Übergangsdipolmoment von der Oberfläche wegweisend, während die andere zwangsweise ein Übergangsdipolmoment zur Oberfläche hinweisend induziert. Über das gesamte Polymer gesehen führt dies zu einer Aufhebung des IR-aktiven Gesamtdipolmoments.<sup>[151]</sup>



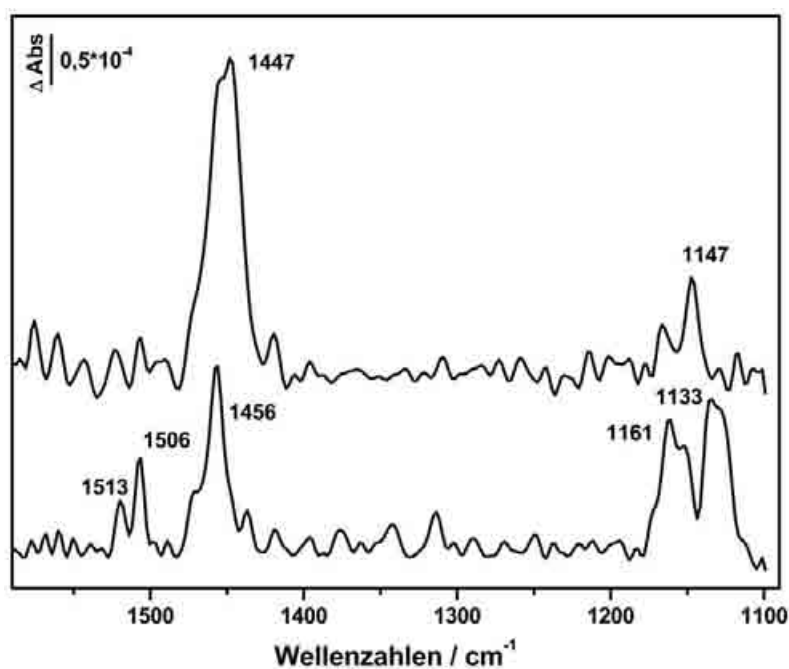
**Abb. 5.12:** Schema der *out of phase* Kopplung und der daraus resultierenden Übergangsdipolmomente  $\mu_{el}$  in der Seitenansicht des polymeren *Charge-Transfer* Komplexes. Das aus der negativen Ladung der Chloridschicht und der positiv geladenen Viologenschicht resultierende elektrische Feld verhindert die gegenseitige Aufhebung der  $\mu_{el}$  im regelmäßig gepackten Komplex.

Die Aufhebung der IR-Aktivität in solch regelmäßig gepackten Polymeren wird insbesondere zur Analyse von *Charge-Transfer* fähigen organischen Kristallen genutzt. Ist der Kristall aus Stapeln von sich abwechselnden Donor und Akzeptor Molekülen mit vollkommen regelmäßigen Abständen aufgebaut, so finden sich keine den totalsymmetrischen Schwingungen ( $A_g$ ) zuzuordnenden Banden im IR-Spektrum. Ist der *Charge-Transfer* allerdings nur auf Dimere aus Donor und Akzeptor begrenzt, sind entsprechende *CT*-Banden im IR-Spektrum zu verzeichnen. Die im Idealfall vollständige Begrenzung des Ladungstransfers auf dimere Einheiten kann durch differierende Abstände zwischen den Molekülen oder aber auch durch variierende Orientierungen zueinander hervorgerufen werden.<sup>[152]</sup> Solch eine unregelmäßige Anordnung kann in den STM Aufnahmen der DBV-Streifen-Phase nicht beobachtet werden. Ausgehend von einem regelmäßig gepackten Polymer muss ein Einfluss der chloridbedeckten Oberfläche auf den Ladungstransfer angenommen werden. So existiert durch die negative Ladung der Chloridschicht und der positiven Viologenmonolage ein senkrecht zur Oberfläche gerichtetes elektrisches Feld, das lediglich bei positiver Ladung der Elektrode geschwächt werden kann. Die einzelnen aus der elektronischen Schwingungskopplung entstammenden Übergangsdipolmomente können, je nach Ausrichtung, gestärkt oder kompensiert werden, so dass sich innerhalb des Polymers wieder die zur IR-Aktivität geforderte Asymmetrie einstellt. Weiterhin spielen auch statische und dynamische Defekte in der Monolage

eine Rolle. Stufenkanten, Defektstellen und thermische Bewegung können einen zusätzlichen Beitrag zur Asymmetrie innerhalb der Streifen leisten.

### 5.2.4 Irreversible „Alterung“ der Viologenmonolage

Wie schon im einführenden Kapitel über die Viologene erwähnt, treten in Viologenfilmen mit zunehmender Anzahl an Redoxzyklen Alterungserscheinungen auf. So sind in dickeren Filmen hellere, kristallin wirkende Bereiche zu beobachten, deren Reoxidation langsamer und bei höherem Potential als dem umgebenden Film stattfindet.<sup>[13]</sup> Das so genannte *long-term aging* wurde auch von Han, Sagara oder Osawa in Viologen-Monolagen beobachtet.<sup>[75, 142, 153]</sup> Dabei hängen Ausmaß und Geschwindigkeit der Alterung des Films vom gewählten Umkehrpotential und Aufenthaltsdauer bei negativ angelegtem Potential ab, aber auch vom Elektrodenmaterial und dem Substituenten am Bipyridinteil.



**Abb. 5.13:** Änderung der Absorptionssignale der DBV Monolage bei 0 mV nach drei (oberes Spektrum) und fünf (unteres Spektrum) Potentialzyklen; Referenzspektrum bei 0 mV vor den Potentialzyklen. *p*-Polarisation, Scanzahl 128.

Um die Reversibilität des in dieser Arbeit verwendeten Systems zu überprüfen, wurden mehrere Zyklen durchfahren und jeweils nach einem Zyklus ein Spektrum von der dikationischen Phase bei 0 mV aufgenommen. Das obere Spektrum in Abbildung 5.13 zeigt die Änderung der Absorptionseigenschaften in der Monolage nach drei Zyklen, während das untere Spektrum nach fünf Zyklen aufgenommen wurde. Die Aufnahme des Referenzspektrums erfolgte vor dem ersten Potentialzyklus. Schon

nach drei Zyklen ist eindeutig zu erkennen, dass insbesondere der Intensitätsverlust der Bande um  $1447\text{ cm}^{-1}$  abgenommen hat. Es ist also anzunehmen, dass Teile der Streifen-Phase sich bei der Reoxidation nicht vollständig wieder in die Kavitan-Phase zurückbilden. Nach zwei weiteren Umläufen ist zu beobachten, dass auch Banden, die auf die reduzierte Spezies hinweisen, nicht mehr an Intensität verlieren. Der Redoxprozess und die Phasenumwandlung an der Oberfläche verlieren zum Teil an Reversibilität. Es bleiben Teile der Monolage irreversibel reduziert als Viologensalz an der Oberfläche zurück.

Einen Überblick über die Zusammenhänge von CV, STM und bisher erzielten Erkenntnisse aus den SNIFTIRS-Untersuchungen ist in Tabelle 5.1 gegeben.

**Tabelle 5.1:** Zusammenhänge der CV, STM und SNIFTIRS Daten bei „nicht reaktiver“ Adsorption bei 0 mV

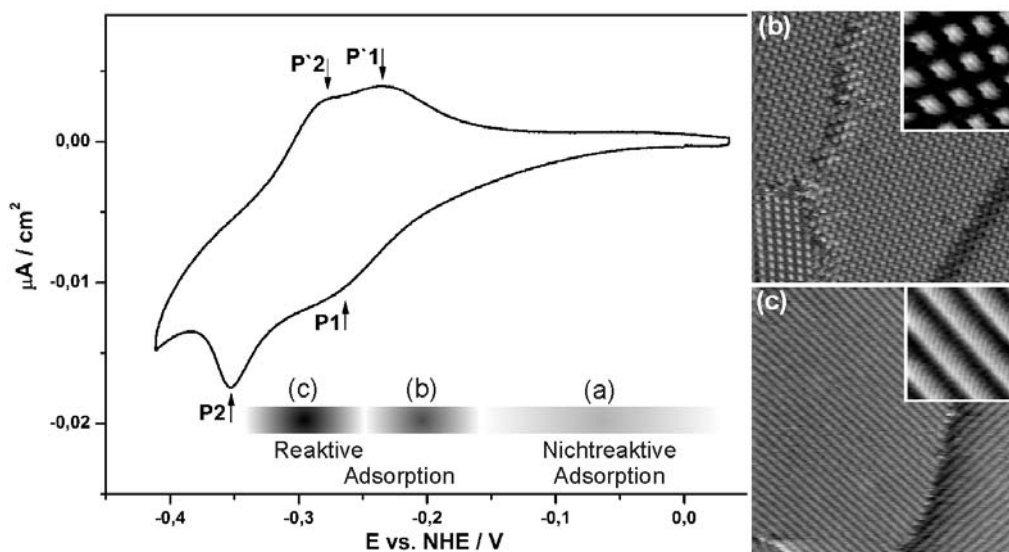
Potentialbereich	CV <sup>[79]</sup>	STM <sup>[19, 79]</sup>	SNIFTIRS	Differenzen zur Kavitanten Phase
> -260/-230 mV		Kavitanden-Phase		
-260/-230 mV	P1/P'1	$DBV^{2+} + e^- \rightleftharpoons DBV^{+}$	reversibel	
-260 mV > P > -355 mV (kathodischer Lauf) bzw. -280 mV < P < -230 mV (anodischer Lauf)		Streifen-Phase	Positive Banden: 1509, 1335 cm <sup>-1</sup>  Signalmultipllett 1250 – 1130 cm <sup>-1</sup>  Negative Bande: 1447 cm <sup>-1</sup>	CT-Banden durch Reduktion zum Radikalkation und Dimerisierungbzw. Polymerisierung an der OF  Beteiligung von Absorptionsbanden der reduzierten Spezies  <i>in-plane</i> Ringschwingung, orientierungssensitiv
-355/-280 mV	P2/P'2	Chloriddesorption/ -adsorption	reversibel	
-355 mV > P > -430 mV (kathodischer Lauf) bzw. P < -280 mV (anodischer Lauf)		ungeordnete Phase	Signalmultipllett 1250 – 1130 cm <sup>-1</sup>	Zunahme der Intensität der B <sub>3u</sub> Modi (Übergangsdipolmoment entlang der langen Molekülachse), orientierungssensitiv
-430/-220 mV	P3/P'3	$DBV^{+} + e^- \rightleftharpoons DBV^0$	teilweise reversibel	
< -430/-220 mV		Salzbildung $n(DBV^+) + ne^- + nX^- \rightarrow ([DBVCl]_x[V^0]_y)_{fest}$		

### 5.3 Adsorption unter „reaktiven“ Bedingungen

In den bisher beschriebenen Untersuchungen an dem System DBV/Cl/Cu erfolgte die Adsorption der Dikationenspezies unter „nicht reaktiven“ Bedingungen, also in Potentialbereichen, in denen zunächst die Monolage aus der oxidierten Spezies besteht (Kavitanden-Phase). Die Reduktion in der Lösung und an der Oberfläche erfolgte von diesem Startpotential aus durch Senkung des anliegenden Potentials über das Signal P1 (Abb. 5. 14) hinaus. Der Bereich, in dem die Adsorption wie oben beschrieben erfolgt, ist in Abbildung 5.14 mit (a) gekennzeichnet. Pham et al. haben die Adsorption von Dibenzylviologen mittels in situ EC-STM untersucht für den Fall, dass die Bedingungen der Adsorption von denen der „nicht reaktiven Adsorption“ abweichen.<sup>[19]</sup> Der Bereich der „reaktiven Adsorption“ erstreckt sich von -150 mV bis etwa -350 mV und lässt sich wiederum in zwei Bereiche unterteilen. Wird zunächst das Potential unterhalb des Reduktionspotentials (P1) gesenkt (Bereich (c) in Abb. 5.14) und daraufhin das Dikation  $\text{DBV}^{2+}$  adsorbiert, kann an der Oberfläche eine hochgeordnete Streifen-Phase, wie sie in Kapitel 5.2.2 bereits beschrieben worden ist, beobachtet werden. In diesem Potentialbereich zwischen -250 mV und -350 mV findet die Reduktion des Dikations vor oder mindestens parallel zur Bildung der 2D-Phase an der Oberfläche statt, so dass sich die Monolage direkt aus der reduzierten Spezies aufbaut (Streifen-Phase). Findet die Adsorption von DBV jedoch in Potentialbereichen zwischen -150 und -250 mV statt (Bereich (b) in Abb. 5.14), also in Potentialbereichen, in denen noch keine vollständige Reduktion der gelösten Spezies vorliegt, bildet sich an der Oberfläche weder die aus der oxidierten Spezies bestehende Kavitanden-Phase, noch die aus dem Radikalkation bestehende Streifen-Phase. In diesem Bereich der „reaktiven Adsorption“ sind Strukturen zu beobachten, die aus dimeren Einheiten zu bestehen scheinen. Diese Einheiten sind entlang der dicht gepackten Chloridreihen orientiert. Die STM Aufnahmen legen den Schluss nahe, dass sich diese Einheiten aus jeweils zwei Radikalkationen aufbauen, die über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Wurde diese dimere Phase an der Oberfläche erst einmal gebildet, besitzt sie eine relativ hohe Stabilität in Bezug auf Änderungen des Potentials, sowohl in kathodische als auch in anodische Richtung. So erfolgt erst bei Potentialen weit oberhalb des Oxidationspotentials P`1 eine irreversible Umwandlung in die Kavitanden-Phase. Ebenso irreversibel ist auch die Phasenumwandlung in kathodischer Richtung zur dicht gepackten Streifen-Phase. Weder von der Streifen-Phase noch von der Kavitanden-Phase aus kann durch Änderung des Potentials die Bildung der dimeren Phase wieder hervorgerufen werden.

### 5.3 Adsorption unter „reaktiven“ Bedingungen

Daher wird in diesem Fall von einer metastabilen Phase gesprochen. Ob und inwiefern es sich im Fall der metastabilen Phase um die reduzierte Viologenspezies an der Oberfläche handelt, konnte mittels STM nicht weiter geklärt werden. Hier bietet sich wiederum die Anwendung der SNIFTIR Spektroskopie an. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, kann durch Detektion der spezifischen *CT*-Banden die reduzierte Spezies, insofern sie *CT*-Komplexe bildet, an der Oberfläche identifiziert werden.

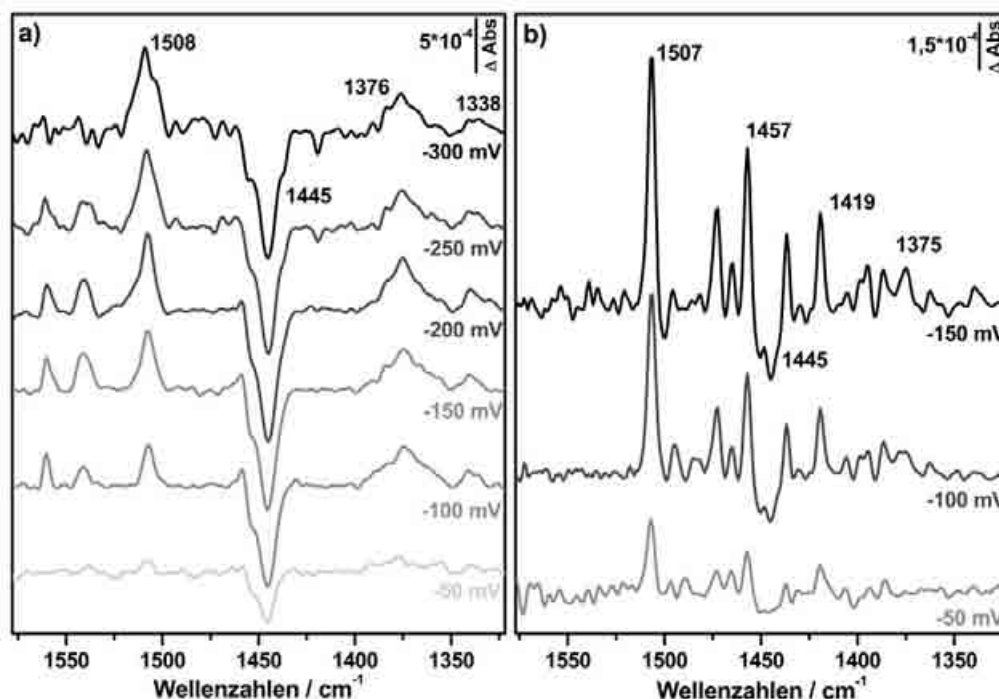


**Abb. 5.14:** Potentialbereiche der reaktiven Adsorption mit entsprechenden STM-Aufnahmen bei (b) -180 mV (57 x 57 nm und 8,1 x 8,1 nm) und (c) -280 mV (57 x 57 nm und 7,6 x 7,6 nm)<sup>[19]</sup>

#### 5.3.1 Adsorption im Bereich der Streifen- und metastabilen Phase

Zur Identifizierung der jeweilig adsorbierten Spezies an der Oberfläche bei der „reaktiven Adsorption“ erfolgte die Zugabe des  $\text{DBV}^{2+}$  in die Messzelle jeweils bei unterschiedlichen Potentialen zwischen -50 mV und -350 mV. Nach Einstellung des Gleichgewichts und Aufnahme der Probenspektren wurde das Potential mit  $10 \text{ mV s}^{-1}$  auf 0 mV erhöht, wobei alle 50 mV der Potentialvorschub gestoppt und weitere Probenspektren aufgenommen wurden. Die Aufnahme des Referenzspektrums erfolgte am Ende jeder Messreihe bei 0 mV. In Abbildung 5.15 sind zwei solcher Messreihen von der Adsorption bei a) -300 mV und b) -150 mV mit *p*-polarisiertem Licht aufgeführt. Sie repräsentieren die zuvor mittels STM untersuchten Potentialbereiche der a) Streifen-Phase und b) metastabilen Phase nach „reaktiver Adsorption“. Die *s*-Spektren (nicht abgebildet) zeigen keinerlei messbare Änderung in Abhängigkeit vom Potential. Somit ist davon auszugehen, dass die Ursache sämtlicher Differenzsignale in Änderungen an der Oberfläche zu suchen ist.





**Abb. 5.15:** SNIPTIR-Spektren nach reaktiver Adsorption bei a) -300 mV und b) -150 mV mit Referenzspektrum bei 0 mV nach anodischem Rücklauf. Potentialwechsel erfolgte mit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . *p*-Polarisation, Scanzahl 128

Zur Identifizierung der reduzierten Spezies genügt es, den Wellenzahlenbereich zwischen  $1575$  und  $1325 \text{ cm}^{-1}$  zu betrachten. Hier befinden sich die signifikanten *CT*-Banden der reduzierten Spezies. Die Spektren, die nach der Adsorption bei -300 mV aufgenommen werden konnten, weisen eine ähnliche Differenz zum Referenzspektrum bei 0 mV auf wie im Fall der „nicht reaktiven Adsorption“. So sind die positiven *CT*-Banden um  $1508$  und  $1338 \text{ cm}^{-1}$ , sowie die negative Bande der *in plane* Ringschwingung bei  $1445 \text{ cm}^{-1}$  deutlich im Spektrum zu erkennen. Desweiteren ist eine breite, positive Bande bzw. ein Signalmultipllett um  $1376$  Wellenzahlen gruppiert beobachtbar. Der Wellenzahlenbereich dieser Signale weist eindeutig auf die Beteiligung von  $\text{CH-Deformationsschwingungen}$  an der Bipyridingruppe und an den Phenylringen hin.<sup>[140]</sup> Das Auftreten dieser Signale im Gegensatz zur „nicht reaktiven Adsorption“ ist nur auf Grund der Differenzspektren nicht zu klären, da weitere Informationen über die Orientierung und Umorientierung bei der Phasenumwandlung des Substituenten fehlen. Hier wären Spektren im niederfrequenten Bereich ( $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) nötig, als die die im Rahmen dieser Arbeit messbar waren. Auf Grundlage der hier gezeigten Ergebnisse kann nur vermutet werden, dass die Adsorptionsbedingungen Einfluss auf die Orientierung des Substituenten nehmen.

Sämtliche Differenzsignale verlieren beim Wechsel zu positiveren Potentialen deutlich an Intensität. Bei -50 mV ist kein Hinweis mehr auf Radikalkationen an der Oberfläche zu finden, lediglich die Umorientierung scheint, da die negativ verlaufende Bande bei  $1445\text{ cm}^{-1}$  noch im Spektrum zu beobachten ist, noch nicht vollständig verlaufen zu sein. Die positiven Intensitäten der CT-Banden bei -300 mV im Gegensatz zu 0 mV sind neben den STM-Aufnahmen ein sicherer Beweis dafür, dass es sich, auch nachdem die Adsorption erst bei diesem negativen Potential deutlich unterhalb des Reduktionspotentials eingeleitet wurde, bei der Oberflächenspezies um das Radikalkation  $\text{DBV}^{+\bullet}$  als polymerer CT-Komplex handelt. Sowohl die Intensität der CT-Bande  $1508\text{ cm}^{-1}$  ( $I_{\text{NR}} = 4,5 \cdot 10^{-4}$  und  $I_{\text{R}} = 4,1 \cdot 10^{-4}$ ) als auch die Signalbreite bei halber Intensität ( $fwhm_{\text{NR}} = 11,6\text{ cm}^{-1}$  und  $fwhm_{\text{R}} = 12,3\text{ cm}^{-1}$ ) haben vergleichbare Werte. Wie aus den STM-Aufnahmen zu erwarten war, bilden sich in beiden Fällen, erst Adsorption der Viologene und anschließende Reduktion oder parallele Reduktion und Adsorption bei -300 mV, dieselben Strukturen an der Elektrodenoberfläche aus.

Wird die Adsorption bei -150 mV, also an der anodischen Flanke der Stromwelle P1 im CV, vorgenommen, bildet sich an der chloridbedeckten Kupferoberfläche eine Viologenphase, die sich aus STM-Untersuchungen heraus als metastabil erwies. Die identifizierbaren dimeren Einheiten, aus denen diese Phase aufgebaut wird, legen die Vermutung nahe, dass es sich hier um an der Oberfläche adsorbierte Radikalkationendimere in *edge-on* Konfiguration handelt. SNIFTIR-Spektren dieser Phase sind in Abbildung 5.15 b) dargestellt. Die intensitätsstärkste CT-Bande und Indikator für die reduzierte Spezies mit  $1507\text{ cm}^{-1}$  ist auch in diesem Fall eindeutig zu identifizieren. An der Oberfläche befindet sich nach der Adsorption eindeutig das Radikalkation, während die Reduktion in der Elektrolytlösung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Wie im Fall der Streifen-Phase tritt auch hier die Reduktion parallel zur Adsorption auf, wobei sich die entstehenden Radikalkationen zu Dimeren zusammenschließen. Ebenso tritt auch hier ein Intensitätsverlust der *in-plane* Ringschwingung um  $1445\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Kavitanden-Phase auf, wenn auch deutlich schwächer als im Fall der Streifen-Phase. Weiterhin sind intensitätsärmere Banden mit  $1473$ ,  $1457$  und  $1419\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Auf Grund der Frequenzen lassen sich diese den  $\text{B}_{3u}$  Modi mit Beteiligung von Ringschwingungen und CH-Deformationsschwingungen am Ring und am Substituenten zuordnen. Speziell die Bande bei  $1457\text{ cm}^{-1}$  liegt direkt an der hochfrequenten Flanke der Bande um  $1445\text{ cm}^{-1}$ . Das tatsächliche Maximum der Bande kann daher nicht genau ermittelt werden. Das Auftreten der beschriebenen Banden lässt, wie auch schon im vorigen Abschnitt erwähnt, eine veränderte Orientierung der Substituenten im Vergleich zur Kavitanden-Phase, hervorgerufen durch die Bedingungen der „reaktiven Adsorption“, vermuten.

Ein Vergleich der signifikanten Signale der Spektren, also der *CT*-Bande ( $1508\text{ cm}^{-1}$ ) und der *in plane* Ringschwingung ( $1445\text{ cm}^{-1}$ ), ist in Tabelle 5.2 aufgeführt. Das Verhältnis der Integrale über die Signale jeweils von  $-150\text{ mV}$  zu  $-300\text{ mV}$  berechnet sich in beiden Fällen zu etwas mehr als einem Drittel. Aus STM Aufnahmen konnte die mittlere Oberflächenbedeckung in der Streifen-Phase mit  $\theta_s = 0,2\text{ ML}$  und in der metastabilen, dimeren Phase mit  $\theta_D = 0,077\text{ ML}$ , jeweils in Bezug auf das Chloridgitter, ermittelt werden. Im Verhältnis nimmt also die Oberflächenbedeckung beim Übergang von dimerer Phase zur Streifen-Phase um etwas weniger als das Dreifache zu. Dies korreliert sehr gut mit dem Verhältnis der Bandenintensitäten. Der Intensitätsverlust geht demnach ganz zu Lasten der Änderung in der Oberflächenkonzentration. Eine signifikant veränderte Orientierung der Bipyridin-Ringebenen kann hier nicht festgestellt werden.

**Tabelle 5.2:** Verhältnis der SNIFTIRS-Bandenintensitäten und der Oberflächenbedeckung, ermittelt aus STM Daten<sup>[19]</sup>, zwischen der Dimer und Streifen-Phase.

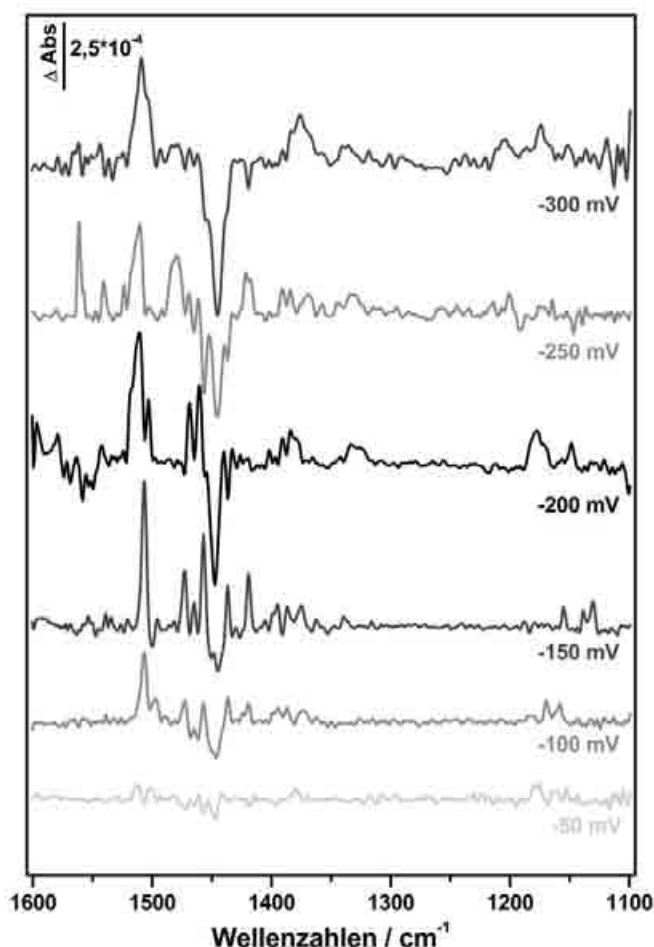
	Streifen-Phase	Dimer-Phase	Verhältnis
	-300 mV	-150 mV	Streifen/Dimer
<b>A (<math>1508\text{ cm}^{-1}</math>)</b>	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	0,351
<b>A (<math>1445\text{ cm}^{-1}</math>)</b>	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,338
<b><math>\Gamma</math> bzgl. <math>\text{Cl}_{\text{ads}}^{[19]}</math></b>	0,2 ML	0,077 ML	0,385

Das Signal der *CT*-Schwingung ist desweiteren leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben und hat ein deutlich schmaleres Profil als in den Spektren der Streifen-Phase. Die Halbwertsbreite beträgt hier nur  $4,3\text{ cm}^{-1}$  und somit nur etwa  $1/3$  der in der Streifen-Phase. Dies ist relativ unerwartet, da ein breiteres Absorptionssignal einer Schwingung auf eine geringere Ordnung innerhalb der Monolage hinweist, wobei Umgebung und somit die Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen inhomogener ist. Demnach liegt in der dicht gepackten Streifen-Phase eine höhere Unordnung vor als in der relativ offenen Struktur der Dimer-Phase. In den STM-Aufnahmen zeigen beide Phasen allerdings eine hohe Ordnung innerhalb der großflächigen Domänen. Lediglich Defektstellen wie Fehlstellen, Stufenkanten sowie Domänengrenzen führen zu einer nicht äquivalenten Umgebung. Auch unterschiedlich lange Streifen können zu einer leicht differierenden Wechselwirkung führen. Hauptsächlich ist aber die deutlich verbreiterte Absorptionsbande der elektronischen Schwingungskopplung auf eine Aufspaltung der angeregten Zustände im *CT*-Komplex durch ein äußeres anliegendes Feld

zurückzuführen.<sup>[154]</sup> Je größer dabei der Komplex und somit je weitreichender der Ladungstransfer, umso größer ist die Aufspaltung der Zustände. Dies zeigt sich im IR-Spektrum durch einen relativ breiten Frequenzbereich, der zur Anregung der „elektronischen Schwingung“ führt. In der metastabilen Phase hingegen ist der Ladungstransfer auf die zueinander isolierten Dimere beschränkt. Eine Aufspaltung des angeregten Zustands erfolgt in nur zwei neue Zustände. Die zur Anregung benötigte Energiebreite ist demzufolge entsprechend schmal, was sich in der geringen Halbwertsbreite der *CT*-Bande niederschlägt. Die Breite des *CT*-Signals kann also als ein Indiz auf die Größe des *CT*-Komplexes an der Oberfläche verstanden werden.

Abbildung 5.16 zeigt einen Überblick über die gemessenen *p*-Spektren nach „reaktiver Adsorption“ zwischen -300 mV und -50 mV. Auch hier ist die signifikante Änderung der Halbwertsbreite der *CT*-Bande beim Übergang von -200 mV zu -150 mV zu nennen. Unterhalb von -200 mV ist die *CT*-Bande um  $1500\text{ cm}^{-1}$  deutlich verbreitert und spricht für die Ausbildung großer *CT*-Polymere an der Oberfläche. Im Fall von positiveren Potentialen spricht die schmale *CT*-Bande für die großflächige Bildung der metastabilen Phase mit isolierten, kleinen *CT*-Komplexen an der Oberfläche. Dies korreliert mit der Änderung der Intensität der Bande um  $1445\text{ cm}^{-1}$ . Es ist eine klare Potentialgrenze auszumachen, unterhalb der es bei „reaktiver Adsorption“ zur Ausbildung der dicht gepackten Streifen-Phase kommt und oberhalb derer es zur Bildung der metastabilen Phase kommt. Auch bei einer Adsorption bei -100 mV sind deutliche Hinweise auf die metastabile Phase an der Oberfläche zu finden.

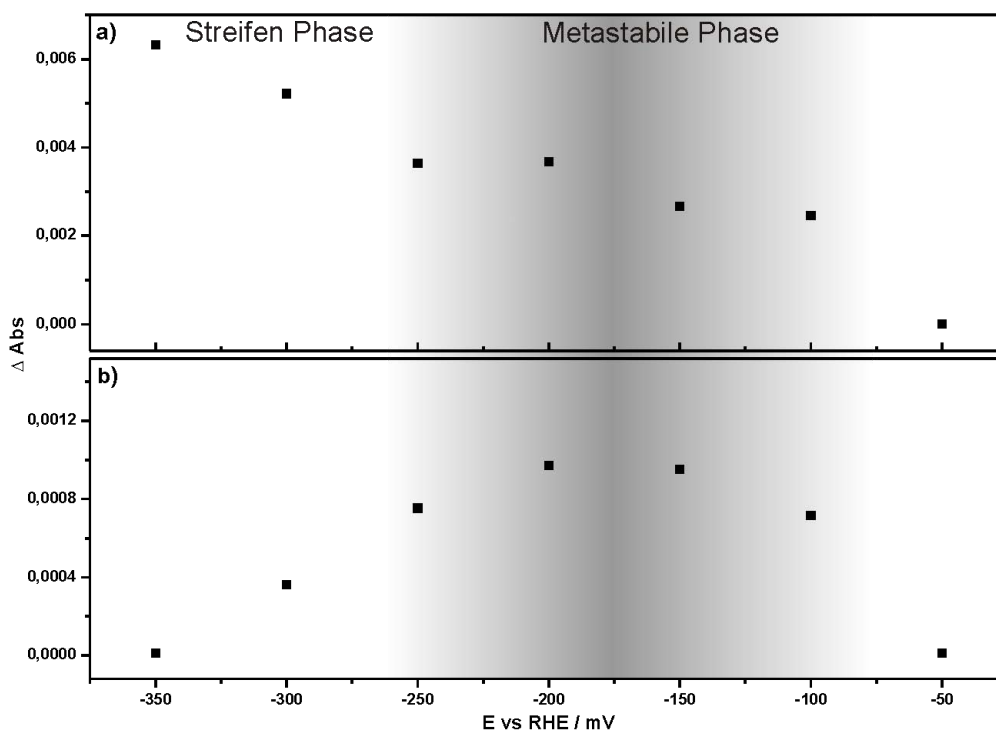
Erst ab -50 mV findet keine Reduktion der an die Oberfläche diffundierenden Moleküle mehr statt. Die adsorbierte Spezies unterscheidet sich nicht mehr wesentlich von der bei 0 mV. Um die Stabilität der Streifen- und Dimer-Phase bezüglich der Potentialänderung zu untersuchen, wurde ausgehend vom jeweiligen Adsorptionspotential das anliegende Potential schrittweise erhöht und Spektren aufgenommen wie für die Adsorptionspotentiale -300 mV und -150 mV beschrieben. Als Indikator für die Reduktion der Oberflächenspezies parallel zum Adsorptionsvorgang soll nun das Integral der *CT*-Bande um  $1508\text{ cm}^{-1}$  direkt nach der Zugabe des  $\text{DBV}^{2+}$  bei dem jeweiligen Potential und nach der Potentialänderung auf -50 mV betrachtet werden. Abbildung 5.17 zeigt die entsprechenden Auftragungen. Die Intensität der *CT*-Bande nimmt mit dem Adsorptionspotential deutlich ab und läuft, wie in Abbildung 5.17 a) zu erkennen, in ein leichtes Plateau. Ein starker Abfall zeichnet sich zwischen -100 mV und -50 mV ab.



**Abb. 5.16:** Vergleich der SNIFTIR-Spektren nach Adsorption des  $\text{DBV}^{2+}$  bei Potentialen zwischen -300 mV und -50 mV. Referenzspektrum wurde bei 0 mV nach anodischem Rücklauf mit 10 mV/s aufgenommen. *p*-Polarisation, Scanzahl: 128

Es wird auch in dieser Auftragung deutlich, dass bis mindestens -100 mV die Reduktion der Oberflächenspezies stattfindet und sich die Oberflächenkonzentration der  $\text{DBV}^{+}$ -Dimere im Vergleich zu -150 mV nicht wesentlich ändert. Erst zwischen -100 mV und -50 mV liegt das Grenzpotential, oberhalb dessen die an die Oberfläche diffundierenden Dikationen nicht mehr reduziert werden können. In STM-Untersuchungen hat sich die dimere Phase, wenn sie erstmal gebildet worden ist, als sehr stabil gegenüber Potentialänderungen erwiesen. Dies kann auch bei den hier durchgeführten IR-Untersuchungen festgestellt werden. In Abbildung 5.17 b) ist das Integral der CT-Bande nach „reaktiver Adsorption“ und dem Potentialwechsel auf -50 mV gegen das jeweilige Adsorptionspotential aufgetragen. Wird eine Adsorption im Potentialbereich zwischen -250 und -100 mV durchgeführt, findet an der Oberfläche keine vollständige Oxidation zur Dikationen Spezies statt, wenn das Potential auf -50 mV angehoben wird. In den Potentialbereichen darunter (-250 bis

-350 mV) und darüber ( $> -100$  mV) kann die Monolage bei -50 mV nahezu vollständig oxidiert werden. Die um -150 mV gebildete Oberflächenspezies erweist sich also auch hier als stabiler gegenüber der Oxidation als die Streifen-Phase.



**Abb. 5.17:** Integrale der CT-Bande nach Adsorption des  $\text{DBV}^{2+}$  bei Potentialen zwischen -350 mV und -50 mV. a) Direkt nach der Adsorption und b) nach dem Potentialwechsel auf -50 mV. Referenzspektrum wurde bei 0 mV gemessen.  $p$ -Polarisation, Scanzahl: 128

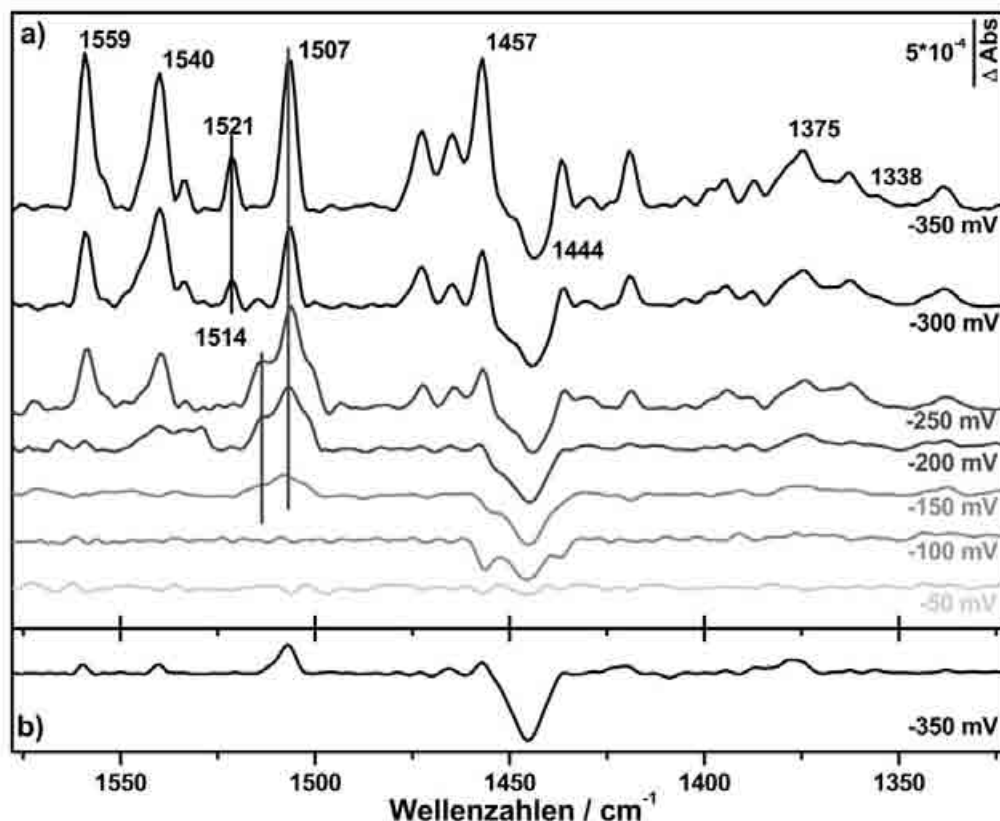
#### 5.3.2 Adsorption im Bereich der Chloriddesorption

Die Adsorption bei -350 mV muss gesondert betrachtet werden, da sie in einem Potentialbereich stattfindet, in dem im STM ein signifikanter Ordnung-Unordnungs-Übergang zu beobachten ist. Dieser Prozess wurde der Chloriddesorption zugeschrieben, wie schon in Kapitel 5.2.2 erläutert. Führt man nun die Adsorption des DBV unter diesen Bedingungen durch, ist ein Einfluss auf den Reduktions-Adsorptionsprozess festzustellen. Abbildung 5.18 a) zeigt mit  $p$ -polarisiertem Licht aufgenommene SNIFTIR-Spektren zunächst direkt nach der „reaktiven Adsorption“ bei -350 mV und anschließend nach schrittweiser Erhöhung des Potentials, wobei auch hier wieder das Spektrum bei 0 mV als Referenzspektrum dient. Neben den schon in der metastabilen Phase aufgetretenen Banden ist in diesem Fall besonders auffällig, dass neben der CT-Bande um  $1507 \text{ cm}^{-1}$  deutlich eine zweite Bande um die

1521 Wellenzahlen auftritt, die mit zunehmendem Potential an Intensität verliert. Bei einem Potential von -250 mV ist diese nicht mehr detektierbar, allerdings zeigt sich eine deutliche Schulter an der hochfrequenten Flanke der CT-Bande bei  $1507\text{ cm}^{-1}$ . Beide verlieren bei Erhöhung des Potentials auf -150 mV deutlich an Intensität, bis sie bei -100 mV keine Differenz mehr zum Referenzspektrum aufweisen. Das Auftreten von drei Banden mit starker Potentialabhängigkeit gerade im Bereich der Oxidation des Radikalkations zur Dikationenspezies, ist ein Hinweis darauf, dass alle drei Banden der reduzierten Spezies zuzuordnen sind. So ist zu vermuten, dass sich bei dem Adsorptionsprozess neben der Streifen-Phase weitere Strukturen an der Oberfläche ausbilden. So interpretieren Osawa et al.<sup>[142]</sup> bei der Adsorption von Heptylviologen auf Platin das Auftreten einer zweiten potentialabhängigen CT-Bande bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  mit der zusätzlichen Bildung des Radikalsalzes ( $\text{HV}^+\text{X}^-$ ) neben dem *Charge-Transfer*-Komplex an der Oberfläche. Da die Bildung dieses wasserunlöslichen Salzes nahezu irreversibel verläuft und die hier detektierten Banden, speziell die Bande bei  $1521\text{ cm}^{-1}$ , mit steigendem Potential vollkommen an Intensität verliert, muss hier davon ausgegangen werden, dass sich nicht das Radikalsalz in einer vollständigen Schicht an der Oberfläche gebildet hat, zumal die niedrigere Frequenz dieser ebenfalls dagegen spricht. Eher zu vermuten ist, dass sich in diesem niedrigen Potentialbereich bei parallel verlaufender Reduktion und Adsorption nicht nur die rein dimere Spezies ausbildet, sondern bei diesem Vorgang zum Teil Chlorid mit in die Viologenschicht an der Oberfläche integriert wird. Da in diesem Potentialbereich bereits die Chloriddesorption stattfindet ist es wahrscheinlich, dass sich teilweise gerade desorbiertes Chlorid an die an der Oberfläche reduzierten Radikalkationen anlagert. So liegt hier an der Oberfläche sowohl  $\text{DBV}^{+\bullet}$  mit weiteren Radikalkationen, als auch mit Chlorid koordiniert vor. Bei Erhöhung des Potentials tritt wieder die Adsorption des Chlorids an der Kupferoberfläche ein, wobei sich das Signal der chloridkoordinierten Radikalspezies verliert und somit angenommen werden kann, dass das in die Viologenschicht integrierte Chlorid aus dieser entweder in die Lösung oder aber zur Oberfläche hin herausgelöst wird. Die thermodynamisch stabile, polymere Streifen-Phase kann sich so wieder vollständig ausbilden und die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen innerhalb der Viologenschicht sowie die Wechselwirkungen dieser mit dem Chloridgitter maximieren.

Wird nun ausgehend von der dikationischen Phase das Potential wieder über die Reduktion hinaus abgesenkt, so sollte bei -350 mV zwar wieder eine durch die Chloriddesorption hervorgerufene ungeordnete Phase vorzufinden sein, allerdings sollten sich die hier gemessenen Differenzspektren nicht von denen nach „nicht reaktiver Adsorption“ aufgenommenen unterscheiden. Im unteren Teil der Abbildung ist das *p*-Spektrum nach der Rückreduktion bei -350 mV aufgeführt.





**Abb. 5.18:** SNIFTIR-Spektren nach reaktiver Adsorption bei -350 mV a) direkt nach Adsorption und anschließender schrittweiser Erhöhung des Potentials bis auf 0 mV (Referenzspektrum) und b) bei -350 mV nach Adsorption bei 0 mV und anschließender Potentialänderung auf -350 mV. Potentialwechsel erfolgten mit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . *p*-Polarisation, Scanzahl 128

Die isolierte Bande um  $1521 \text{ cm}^{-1}$  tritt hier nicht auf, lediglich eine kleine Schulter an der hochfrequenten Flanke des CT-Signals ist hier zu beobachten. Die Bildung des Radikalsalzes durch Integration von Chlorid in die an der Oberfläche ungeordnet vorliegenden CT-Komplexe kann also weitgehend ausgeschlossen werden, wenn diese aus der hoch geordneten Polymerphase entsteht. Komplexe mit Beteiligung von Chlorid entstehen nur, wenn die Reduktion und Adsorption der Viologene an der Oberfläche parallel mit der Chloriddesorption stattfinden.

Desweiteren ist die höhere Intensität der CT-Bande nach der Adsorption bei -350 mV auffällig. Dies könnte auf einen höheren Anteil an *face-on* orientierten Komplexen hinweisen, wenn die Adsorption unter solch „turbulenten“ Bedingungen stattfindet. Die hohe Intensität z. B. der Bande um  $1507 \text{ cm}^{-1}$  ist nach der Rückreduktion deutlich abgeschwächt, während die Differenz der Bande bei  $1444 \text{ cm}^{-1}$  vergleichbar groß ist. Außerdem fehlen die Differenzsignale der Banden  $1457$ ,  $1465$  und  $1472 \text{ cm}^{-1}$ , die Schwingungsmoden der Substituenten zugeordnet



wurden. Hier wird nochmals deutlich, dass ein anderes Verhalten der Substituenten an der Oberfläche nur unter Bedingungen der „reaktiven Adsorption“, nicht aber nach der Phasenumwandlung aus der Kavitanen-Phase vorzufinden ist. Die Umorientierung scheint in diesem Fall einer kinetischen Hemmung zu unterliegen.

Die angefügte Tabelle 5.3 soll auch hier, die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse grob zusammenfassen und den aus STM-Daten gewonnenen gegenübergestellt werden.

### 5.4 Zusammenfassung des Redox-Verhaltens

In diesem Kapitel wurde das Redoxverhalten von Dibenzylviologen an der chloridbedeckten Kupferoberfläche mittels SNIFTIR-Spektroskopie eingehend untersucht. Dabei ist zwischen „nicht reaktiver Adsorption“ und „reaktiver Adsorption“ des Viologens zu unterscheiden. Bei „nicht reaktiver“ Adsorption wird ausgehend von der aus  $\text{DBV}^{2+}$  bestehenden Kavitanen-Phase durch Reduktion die Phasenumwandlung zur Streifen-Phase eingeleitet. Die „reaktive Adsorption“ ermöglicht neben den beiden genannten Phasen auch die Bildung einer metastabilen Phase an der Oberfläche. Sowohl für die Streifen-Phase als auch für die metastabile Phase finden sich in den SNIFTIR-Spektren Beweise für die Anwesenheit der reduzierten Spezies an der Oberfläche. In beiden Fällen sind spezifische Adsorptionsbanden, resultierend aus der *out of phase* Schwingungskopplung symmetrischer Ringschwingungen im Bipyridinteil des Viologens und dem damit verbundenen Ladungstransfer, zu beobachten. Die Halbwertsbreite der jeweiligen spezifischen CT-Bande weisen auf polymere *Charge-Transfer*-Komplexe mit einem relativ langreichweitigen Ladungstransfer in der Streifen-Phase und isolierten dimeren CT-Komplexen in der metastabilen Phase hin. Die metastabile Phase kann an der Oberfläche auch bei Potentialen ausgebildet werden, bei denen die gelöste Spezies im Elektrolyten nicht reduziert vorliegt. Nur an die Oberfläche gelangende Moleküle werden dort parallel zur Adsorption reduziert. Die Radikale schließen sich zu Dimeren zusammen. Die hohe Stabilität dieser Phase verhindert eine weitere Adsorption von Molekülen und die Integration in die Monolage. Erst bei genügend negativem Potential kann die Adsorption erzwungen werden, bzw. bei genügend positiven Potentialen die Oxidation und Umlagerung der Moleküle in der Monolage initialisiert werden. Die Phasenumwandlung in beide Richtungen unterliegt einer kinetischen Hemmung. Die Phasenumwandlung zwischen Kavitanen- und Streifen-Phase hingegen korreliert sehr gut mit den im Zyklovoltammogramm gemessenen Signalen

P1 und P`1. Reduktions- und Oxidations-Signal lassen sich gut mit den im IR-Spektrum detektierten *CT*-Komplexen in Einklang bringen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse für das Dibenzyldiologen an der chloridbedeckten Kupferoberfläche sind exemplarisch für alle im Folgenden verwendeten Viologenspezies. Das jeweilige Redoxpotential und die ausgebildeten Strukturen an der Oberfläche sind abhängig vom Substituenten. Generell gilt aber, dass im Fall der oxidierten Spezies an der Oberfläche keine *CT*-Komplexe, im Fall der reduzierten Spezies hingegen die polymeren *CT*-Komplexe in Form der Streifen-Phase gebildet werden. Der Übergang von oxidiert zu reduzierter Spezies, bzw. umgekehrt, kann anhand der oben beschriebenen spezifischen *CT*-Banden ausgemacht werden.

**Tabelle 5.3:** Zusammenhänge der STM und SNIFTIRS Daten bei „reaktiver“ Adsorption

Phase	Potentialbereiche der „reaktiven“ Adsorption		Charakteristische Differenz-Absorptionsbanden zur Kavitanden-Phase		
	STM <sup>[19, 155]</sup>	SNIFTIRS			
Kavitanden-	> -150 mV	> -100 mV			
Dimer-	-150 mV - -250 mV	-100 mV - -200 mV	1507 cm <sup>-1</sup>	CT-Bande – reduzierte Spezies	metastabil Oxidation erst bei P > -50 mV schmale CT-Bande – kleiner CT-Komplex
			1445 cm <sup>-1</sup>	orientierungssensitiv	
Streifen-	-250 mV - -355 mV	-200 mV - -350 mV	1508, 1338 cm <sup>-1</sup>	CT-Bande – reduzierte Spezies	Oxidationsstabil bis P < -150 mV breite CT-Bande – großer CT-Komplex
			1445 cm <sup>-1</sup>	orientierungssensitiv	
ungeordnete-	-350 mV - -430 mV	-350 mV >	1507 cm <sup>-1</sup> 1521 cm <sup>-1</sup>	CT-Bande – reduzierte Spezies Cl <sup>-</sup> - Integration in die entstehende Viologenphase	



## 6 Modifikation der präadsorbierten Anionenschicht

In Kapitel 5 wurde eingehend das Redoxverhalten der Viologene anhand des Dibenzylviologens beschrieben. Dabei wurde stets die Adsorption an der chloridmodifizierten Kupferoberfläche betrachtet. Auffällig war, dass sich die jeweiligen Frequenzen der betrachteten Schwingungen im untersuchten Bereich als vollkommen potentialunabhängig erwiesen. Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass bei anliegendem äußerem Feld die Dipolmomente von polarisierbaren Molekülen mit diesem in Wechselwirkung treten. Eine Änderung der Feldstärke verursacht dann eine Änderung der Schwingungsfrequenz, meist linear zur Potentialänderung (Stark-Effekt). Dies war im Fall von chloridbedeckten Kupferelektroden nicht zu beobachten. Keine der signifikanten Banden zeigt einen potentialabhängigen Shift. Ob sich ein solches Verhalten auch bei Variation der Anionenspezies wiederfindet, soll im folgenden Kapitel geklärt werden.

Zunächst soll aber das Phänomen des sogenannten elektrochemischen Stark Effekts genauer betrachtet werden.

### 6.1 Der elektrochemische Stark-Effekt

Charakteristisch für die Grenzfläche von Metall und Lösung ist, dass im Allgemeinen Schwingungsfrequenzen der am Metall adsorbierten Moleküle signifikant vom Elektrodenpotential abhängen. Eine mögliche Ursache ist die potentialabhängige Variation der Oberflächenbedeckung. Aber auch im Fall von konstanter Oberflächenbedeckung ist eine Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz  $\nu$  vom anliegenden Potential zu finden. Kann zudem sowohl eine Reaktion als auch eine Diffusion auf Grund der Potentialänderung ausgeschlossen werden, zeigt sich eine lineare Abhängigkeit von  $\nu$ . Der Effekt wird als „*Vibrational Stark-Effect*“ (VSE) bezeichnet und mit der „*Stark Tuning Rate*“ ( $dv/dP$ ) quantifiziert. Er basiert auf der potentialabhängigen Bindungsstärke der Adsorbate zur Oberfläche, aber auch auf Wechselwirkungen des Moleküls mit dem elektrostatischen Feld. Wie ausgeprägt sich die Frequenzabhängigkeit zeigt, ist abhängig von der Oberflächenorientierung, dem Bedeckungsgrad und der Bindungsgeometrie des Adsorbats.<sup>[156, 157]</sup>

*Ab initio* Berechnungen des VSE sind insbesondere für freies und adsorbiertes CO und CN<sup>-</sup> in der Literatur zu finden. Weitere folgten für kleine Moleküle wie CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und ähnliche. Eine Zusammenfassung findet sich in Referenz <sup>[156]</sup>. Experimentell ist der VSE in der elektrochemischen Doppelschicht besonders gut zu beobachten, da schon kleine Potentialvariationen eine starke Änderung des elektrostatischen Felds in der Doppelschicht hervorrufen.

Über die Zeit haben sich zwei grundlegende Ansätze zur Erklärung der Proportionalität von Schwingungsfrequenz zum Elektrodenpotential etabliert. Der erste betrachtet die chemische Bindung zwischen Elektrode und Adsorbat, die zweite die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem elektrostatischen Feld in der Nähe der Elektrodenoberfläche. Anderson<sup>[158]</sup> interpretierte die Adsorbatbindung zur Elektrodenoberfläche als klassische Donor-Akzeptor Wechselwirkung. So beeinflusst jede Potentialänderung die Eigenschaften der Oberfläche gegenüber dem Adsorbat. Ob die Elektrode Elektronen aufnimmt oder an das Adsorbat abgibt hängt von der energetischen Lage des Fermi-Levels ( $E_f$ ) gegenüber dessen Donor- und/oder Akzeptororbitalen ab. Der Übergang zu negativen Potentialen verschiebt  $E_f$  zu höheren Energien, füllt also das Valenzband des Metalls auf, entgegengesetztes gilt für positive Potentiale. Chemisorbierte Moleküle erfahren die Potentialänderung durch den Energieshift des Fermi-Levels. Die Besetzungszustände der bindenden oder antibindenden Orbitale werden verändert, so dass sich eine Schwächung oder Stärkung von Bindungen zur Oberfläche in der Schwingungsfrequenz bemerkbar machen. Weist das Adsorbat Elektronendonoreigenschaften auf, wird Elektronendichte aus einem Donororbital des Adsorbats in ein leeres Akzeptororbital der Oberfläche übertragen. Die ausgebildete Bindung ist umso stärker, je niedriger die Energie des Fermi-Levels liegt, also je positiver das anliegende Potential gewählt wird. Die Schwingungsfrequenz der Adsorbat-Metall-Bindung verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Weist das Adsorbat hingegen Elektronenakzeptoreigenschaften auf, ist die Bindung zum Substrat stärker, je negativer das Potential ist. Ein Shift in Richtung höhere Frequenzen tritt also nur bei negativen Potentialen auf. Komplizierter wird die Betrachtung, falls die Adsorbate neben der  $\sigma$ -Hinbindung noch eine Rückbindung über  $\pi^*$ -Orbitale ermöglichen. So kann es z. B. im Fall von auf Platin adsorbiertem CO bei einem positiven Potentialshift zum einen zu einer Stärkung der Hinbindung durch die Absenkung von  $E_f$ , gleichzeitig aber auch zu einer Schwächung der Rückbindung durch einen größer werdenden Abstand zwischen  $E_f$  und  $\pi^*$  kommen, so dass nur eine geringe Potentialabhängigkeit der Schwingungsfrequenz beobachtet werden kann.<sup>[158]</sup> Holloway und Nørskov hingegen schrieben die Änderung der Schwingungsfrequenz dem Besetzungszustand des antibindenden Orbitals der Metall-Adsorbatbindung zu. Dabei ist nicht der Shift von  $E_f$  bei Potentialänderung

entscheidend, sondern die Änderung der Energie des antibindenden Orbitals relativ zu  $E_f$  um etwa 40% der Potentialdifferenz.<sup>[159]</sup>

Einen zweiten Ansatz, der eine Erklärung für die Potentialabhängigkeit der Schwingungsfrequenz liefert, führte Lambert ein.<sup>[156, 160]</sup> An einer Metalloberfläche adsorbierte Moleküle können durch ein anliegendes externes Feld polarisiert werden. Orientieren sich die so erzeugten oder schon im Adsorbat vorhandenen Dipolmomente mit dem elektrostatischen Feld, so beeinflusst die Stärke des Feldes die Stärke des Dipolmomentes und somit die Frequenz der Schwingung. Für den Fall kleiner Potentialänderungen gilt ein linearer Zusammenhang zwischen der Änderung der Frequenz  $\Delta\nu$  und dem elektrostatischen Feld  $\Delta F$ .

$$\Delta\nu \propto \Delta F \quad (6.1)$$

Dabei wird das externe elektrostatische Feld  $F_{\text{ext}}$  vom Adsorbat an der Oberfläche beeinflusst. Man kann sich die Monolage der Adsorbate als ein Kollektiv von gedämpften harmonischen Oszillatoren entlang der Oberflächennormalen vorstellen. Jeder Oszillator hat eine Masse und eine Ladung.  $F_{\text{ext}}$  wird vom induzierten Dipolmoment der Adsorbate an der Oberfläche geschwächt. Die Stärke dieser Abschirmung wird durch den Abschirmungsfaktor  $\gamma$  wiedergegeben. Es gilt:

$$E_{\text{loc}} = \gamma E_{\text{ext}} \quad (6.2)$$

Dabei ist  $E_{\text{loc}}$  das tatsächlich an der Oberfläche wirkende lokale elektrostatische Feld. Die chemische Umgebung der Adsorbate an der Oberfläche hat auf  $\gamma$  einen Einfluss. Benachbarte Adsorbate können über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen miteinander koppeln. Die Stärke der Kopplung, und somit auch die Stärke des induzierten Dipolmomentes der gesamten Adsorbatschicht, ist abhängig von der Polarisierbarkeit der jeweiligen Schwingung. Als Konsequenz daraus ist die Schwingungsfrequenz an Elektrodenoberflächen abhängig vom tatsächlich herrschenden lokalen Feld und damit indirekt von der chemischen Umgebung der Adsorbate. Kann die chemische Umgebung, das heißt die Oberflächenkonzentration, Koadsorbate und dergleichen, im betrachteten Potentialfenster als konstant angesehen werden, so ist die Änderung des lokalen Felds  $\Delta F_{\text{loc}}$  proportional zur Änderung des externen Felds  $\Delta F_{\text{ext}}$ , welches durch die Änderung des Elektrodenpotentials bestimmt wird. Beide Interpretationsansätze von Anderson und Lambert sind experimentell nicht differenzierbar. Sowohl die Stärke der Bindung zur Oberfläche als auch das elektrostatische Feld spielen bei der Potentialabhängigkeit von  $\nu$  eine Rolle, da die

Wechselwirkungen des elektrostatischen Felds auch Einfluss auf die Bindungsstärke zwischen Metall und Adsorbat oder innerhalb der Adsorbatphase nehmen können.

Ein weiterer Effekt, der durch die Adsorption von Molekülen mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen hervorgerufen werden kann, ähnelt dem in Kapitel 5.2.3 beschriebenen *Ferguson Vibronic* Modell. Wie oben schon erwähnt, induziert die Wechselwirkung des elektrostatischen Felds an der Oberfläche der Elektrode mit polarisierbaren Molekülen einen Dipol in Richtung des Felds, der mit dem Feld des einfallenden IR-Strahls wechselwirken kann. Dies hat zwei Effekte zur Folge. Zum einen werden schon im Adsorbat vorhandene Übergangsdipolmomente in Richtung des anliegenden Felds verstärkt, so dass die detektierbare Absorptionsintensität anwächst. Der Absorptionskoeffizient  $B$  der entsprechenden Banden ist abhängig von dem Bedeckungsgrad  $\Gamma$  und dem induzierten Dipolmoment  $\mu$ . Die Verstärkung dessen durch das anliegende Feld hängt unter anderem auch von der Polarisierbarkeit der jeweiligen Bindung ab. Für  $B$  gilt:

$$B = \frac{2\pi^2\nu\Gamma}{\epsilon_0hc} |\mu|^2 \quad (6.3)$$

mit  $h$  – Planksches Wirkungsquantum und

$c$  – Geschwindigkeit des Lichts im jeweiligen Medium.

Die Ausprägung dieses Effekts hängt von der Art des Moleküls ab: je größer das  $\pi$ -Elektronensystem, umso größer ist die Polarisierbarkeit und  $\mu$  gewinnt an Stärke.<sup>[161, 162]</sup>

Zum anderen kann es zu einer Aktivierung der symmetrischen Schwingungsmodi  $A_g$  kommen. So können Moleküle mit delocalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem mit der Oberfläche eine Art *Charge-Transfer* System bilden. In diesem Fall findet der Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Elektrode statt. Jeder Schwingungsmodus, der das vertikale Ionisationspotential bzw. die Elektronenaffinität des Adsorbats ändert, induziert, einhergehend mit der Adsorbatschwingung, einen oszillierenden Dipol entlang der Oberflächennormalen. Dies führt zu einer Modulation der Oberflächenladungsdichte völlig unabhängig von der Orientierung des Moleküls zur Oberfläche. Diese Oszillation der Oberflächenladungsdichte kann nun mit dem elektrischen Feldvektor des einfallenden Lichts wechselwirken, welcher durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Felds (Elektrodenpotential) verstärkt oder geschwächt werden kann. Je positiver das anliegende Potential, umso höher ist die Intensität.<sup>[163]</sup> Entsprechendes wurde von Korzeniewski et al. z. B. für an Platin adsorbiertes Pyren beobachtet. Das planare Ringsystem ist parallel zur Oberfläche orientiert, die Bindung mit dieser findet über das  $\pi$ -Elektronensystem statt. Bei positiv



anliegendem Potential ist dann eine Absorptionsbande der symmetrischen Ringschwingung ( $\nu_{\text{Ring}}(\text{C-C})$ ) bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.<sup>[161, 162]</sup> In diesem Sinn können Schwingungsmodi, die parallel zur Oberfläche liegen, angeregt werden, obwohl dies die Oberflächenauswahlregel verbietet.

Die Änderung des Elektrodenpotentials kann also grundsätzlich 2 Effekte zur Folge haben:

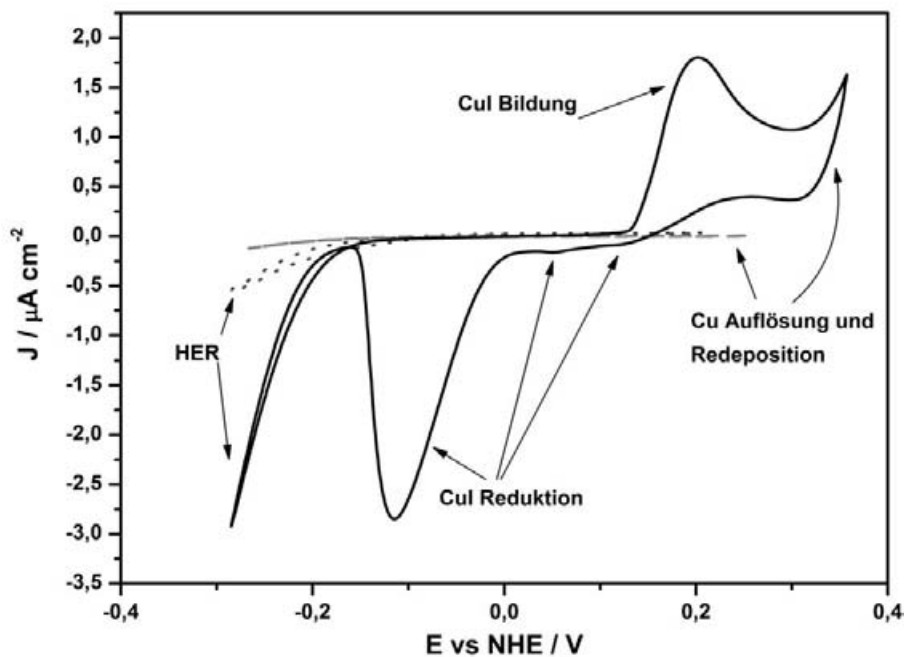
- a) Shift der Schwingungsfrequenz durch Stärken oder Schwächen der entsprechenden intramolekularen Molekülbindungen, bzw. der Adsorbat-Metallbindung.
- b) Verstärken der Absorptionsintensität von Schwingungsmoden, deren Übergangsdipolmomente eine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzen.

Das in dieser Arbeit betrachtete System besteht allerdings prinzipiell aus zwei Arten von Adsorbaten an der Elektrodenoberfläche. Direkt an der Kupferoberfläche befindet sich zunächst eine Monolage der spezifisch adsorbierten Halogenide, auf dieser wiederum die angelagerte Viologenschicht. Die jeweiligen Wechselwirkungen der Adsorbatlagen mit der Metalloberfläche sind unterschiedlicher Natur. Während es sich bei der spezifischen Adsorption um eine Chemisorption unter Bindungsbildung zwischen Metall und Anion handelt, liegen die Viologene nur physisorbiert an der halogenidmodifizierten Oberfläche vor. Der Einfluss der Potentialänderung kann im Fall der chemisorbierten Halogenide eher nach dem Modell von Anderson betrachtet werden. Je nach Elektronegativität bzw. Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Halogenids wirkt sich die Potentialänderung auf die Metall-Adsorbat-Schwingungsfrequenz  $\nu_{\text{M-A}}$  und die Bindungslänge  $r_{\text{M-A}}$  aus. Sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen von potentialabhängigen Elektroden-Chemisorbat-Bindungen wurden von Wasileski und Weaver angestellt.<sup>[164]</sup> Sie konnten direkte Verbindungen zwischen der mit *Surface Enhanced Raman* Spektroskopie messbaren, feldabhängigen Schwingungsfrequenz der Metall-Halogenid-Bindung und der Bindungsenergie bzw. der Natur der Bindung herstellen. Auch hierbei wurde festgestellt: Je elektronegativer das Adsorbat, umso ionischer ist die Bindung. Das potentialabhängige Verhalten der Viologenlage ist hingegen eher nach Lambert zu betrachten. Da keine direkte Bindung zum Metall ausgebildet wird, kann eine Änderung der Schwingungsfrequenz lediglich auf Grund der Wechselwirkung mit dem elektrostatischen Feld und der Änderung der chemischen Umgebung erklärt werden. Letztgenannter Faktor wird dann signifikant relevant, wenn die Art des spezifisch adsorbierten Halogenids geändert wird. Auf Grund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Halogenide Chlorid, Bromid und Jodid

findet an der Elektrodenoberfläche eine unterschiedlich starke Abschirmung des extern anliegenden Feldes statt, so dass das lokale Feld, mit dem die Viologene wechselwirken können, ebenfalls unterschiedlich ist. Je nach Stärke der Abschirmung wirkt sich auch eine Änderung des Elektrodenpotentials mehr oder weniger auf die Viologenschicht aus.

## 6.2 Elektrochemie der Halogenide auf Cu(1 0 0)

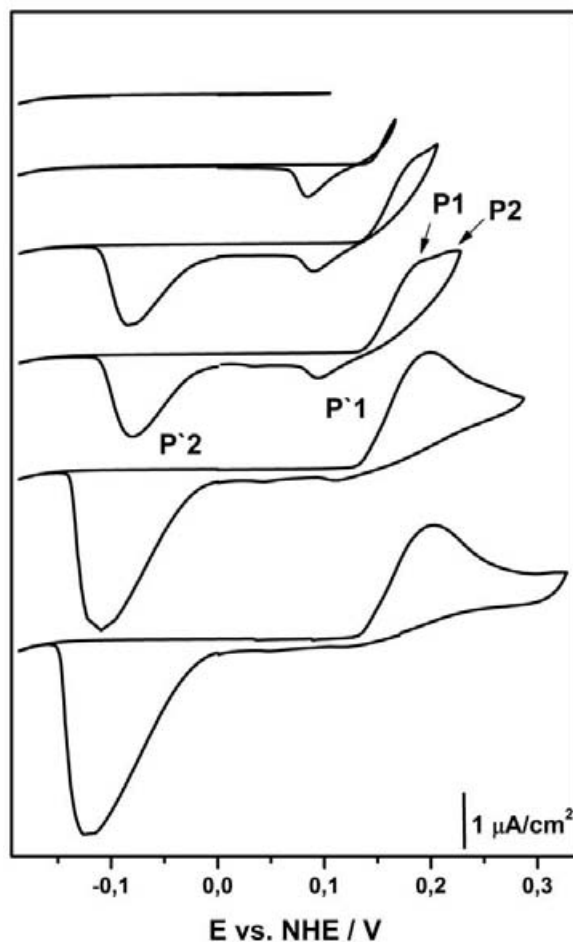
Zunächst soll die Elektrochemie der Kupferelektrode in Gegenwart von Chlorid, Bromid und Iodid vorgestellt werden. Alle drei Systeme sind bereits literaturbekannt. Der Vergleichbarkeit dieser kommt zu Gute, dass die Bindungsenergie der Halogenide am Kupfer mit abnehmender Elektronegativität ansteigt ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ), so dass zum Beispiel in Gegenwart von Bromid und Chlorid im Elektrolyten das Chlorid vollständig von der Oberfläche verdrängt wird und sich eine hochgeordnete Bromidmonolage auf der Oberfläche ausbilden kann. Gleiches gilt in Gegenwart von Iodid.<sup>[58]</sup> So kann für sämtliche Messungen der Grundelektrolyt 10 mM HCl beibehalten werden.



**Abb. 6.1:** Zyklovoltammogramm von Cu(100) im Grundelektrolyten 10 mM HCl allein (--) und mit zugefügtem 1 mM KBr (---) bzw. 1 mM KI (—) mit  $10 \text{ mV s}^{-1}$  Vorschubgeschwindigkeit

Die Elektrochemie von Bromid an der Kupferelektrode ist vergleichbar mit der von Chlorid. Eine Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Bromidionen ändert das zur Verfügung stehende Potentialfenster nicht wesentlich. Ist hingegen Iodid im Elektrolyten zugegen, so ändert sich das elektrochemische Verhalten signifikant.

Abbildung 6.1 zeigt Zyklovoltammogramme der Kupferelektrode in Gegenwart von Chlorid, Chlorid/Bromid und Chlorid/Iodid. Während Chlorid und Bromid lediglich Signale der HER und der Cu-Auflösung/Redeposition aufweisen (in Abbildung 6.1 auf Grund des großen Stromdichtebereichs nicht sichtbar), ändert sich das Profil des CVs schon bei Zugabe von geringen Mengen Iodid (1 mM) deutlich. Ausgehend vom Startpotential 0 mV tritt in anodischer Richtung ein ausgeprägtes Signalsystem um etwa +200 mV auf. Im Rücklauf finden sich die zugehörigen kathodischen Stromwellen gut separiert bei +116 mV, +45 mV und -115 mV. Die Signale sind charakteristisch für Iodid auf Kupfer und in Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[58, 165, 166]</sup> Das komplexe Signalsystem wird der Bildung und Auflösung verschiedener CuI-Phasen zugeschrieben, die sich in den strukturellen Beziehungen zur Cu-Elektrode unterscheiden. Zur besseren Zuordnung der einzelnen auftretenden Signale wurde eine CV-Reihe mit schrittweise gesteigertem anodischen Umkehrpotential aufgenommen (Abb. 6.2). Zwei deutliche Signalsätze P1/P<sup>-</sup>1 und P2/P<sup>-</sup>2 treten in entsprechender Reihenfolge im CV auf. STM-Untersuchungen weisen auf die Bildung einer zweidimensionalen (2D) CuI Lage auf der an der Elektrodenoberfläche spezifisch adsorbierten Iodidlage bei P1 hin. Die Auflösung dieser Lage (P<sup>-</sup>1) zeigt eine relativ kleine Hysterese auf und ist damit nur geringfügig kinetisch gehemmt. Das Signalpaar P2/P<sup>-</sup>2 hingegen weist eine große Hysterese auf. Hier findet die Bildung und Auflösung einer dreidimensionalen CuI-Schicht statt, wobei die Auflösung einer entsprechend großen kinetischen Hemmung unterliegt. Die Bildung von 2D-CuI an der Elektrodenoberfläche passiviert diese nur in geringem Maße, so dass die Kupferauflösung zwar im Vergleich zum nur chloridhaltigen Elektrolyten zu höheren Potentialen hin verschoben wird, sie allerdings nicht vollständig verhindert werden kann. Mittels STM und XPS konnte ein Modell der Entstehung und Auflösung der unterschiedlichen CuI-Schichten auf Cu (111) erstellt werden.<sup>[9]</sup>

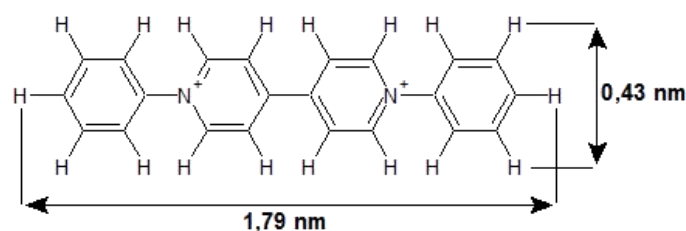


**Abb. 6.2:** Messreihe mit schrittweiser Erhöhung des anodischen Umkehrpotentials von Cu(100) in Gegenwart von KI (1mM) in HCl (10 mM). Vorschubgeschwindigkeit:  $10 \text{ mV s}^{-1}$

### 6.3 Diphenylviologen als Sondenmolekül

Um den Einfluss des anliegenden Potentials auf die Absorptionseigenschaften von Viologenmonolagen auf der durch Halogenide modifizierten Kupferelektrode untersuchen zu können, muss ein geeignetes Sondenmolekül eingesetzt werden. Wie zuvor erwähnt ist sowohl der potentialabhängige Frequenzshift als auch die Intensitätsverstärkung unter anderem von der Oberflächenbedeckung des Adsorbats abhängig. Die Bedeckung sollte daher im gesamten Potentialfenster konstant sein. Außerdem muss eine Uorientierung relativ zur Oberfläche ausgeschlossen werden können.

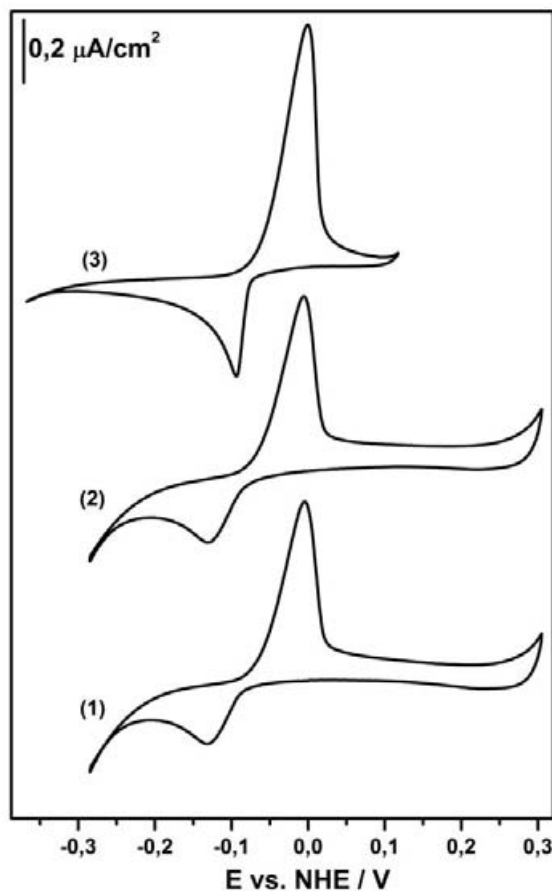
Diese Kriterien erfüllt das reaktivere 1,1'-Diphenyl-4,4'-bipyridin (im Folgenden Diphenylviologen oder DPV genannt). Das Reduktionspotential der Dikationen-Spezies des DPVs ist auf Grund des großen  $\pi$ -Elektronensystems nach der Reduktion kleiner als das des Dibenzylviologens. Dadurch kann auf der Elektrodenoberfläche im gesamten Potentialfenster des Kupfers nur das Radikalkation  $\text{DPV}^{+\bullet}$  stabilisiert werden. Parallel zur Adsorption findet die Reduktion an der Oberfläche statt und die schon bekannte Streifen-Phase wird ausgebildet.<sup>[80]</sup>



**Abb. 6.3:** Strukturformel des Diphenylviologens

Das zyklische Voltammogramm des DPVs (Abb. 6.4) zeigt im zur Verfügung stehenden Potentialfenster für Kupfer lediglich ein Signalpaar bei -130 mV bzw. -6 mV für Chlorid und Bromid, welches dem Redoxprozess zwischen dem Dikation  $\text{DPV}^{2+}$  und dem Radikalkation  $\text{DPV}^{+\bullet}$  in Lösung zugeordnet werden kann. Die weitere Reduktion zur neutralen Spezies sowohl an der Oberfläche als auch in Lösung findet erst bei Potentialen unterhalb der Wasserstoffentwicklung statt. Im Fall einer chlorid- oder bromidmodifizierten Elektrodenoberfläche steht das gesamte Potentialfenster zwischen HER und Cu-Auflösung zur Verfügung (Abb. 6.4 (1) und (2)). Wird jedoch zunächst Iodid an der Cu-Oberfläche adsorbiert, ist der wählbare Potentialbereich in anodischer Richtung durch die Bildung von  $\text{CuI}$  begrenzt (Abb. 6.4 (3)). Die Lage der Stromwellen des Redoxprozesses von in Lösung befindlichem DPV ist in allen drei Fällen vergleichbar. Der Wechsel von chlorid- zu bromidmodifizierter Oberfläche hat keine Auswirkung auf das Profil des Voltammogramms. Spezifisch adsorbiertes Iodid hingegen verschiebt die Stromspitze im kathodischen Lauf zu positiveren Potentialen auf -95 mV, wobei auch das Profil der Stromwelle schärfer wird. Außerdem wird die Wasserstoffentwicklung inhibiert, so dass deren charakteristischer Stromverlauf erst ab -330 mV anstatt ab -250 mV zu beobachten ist.

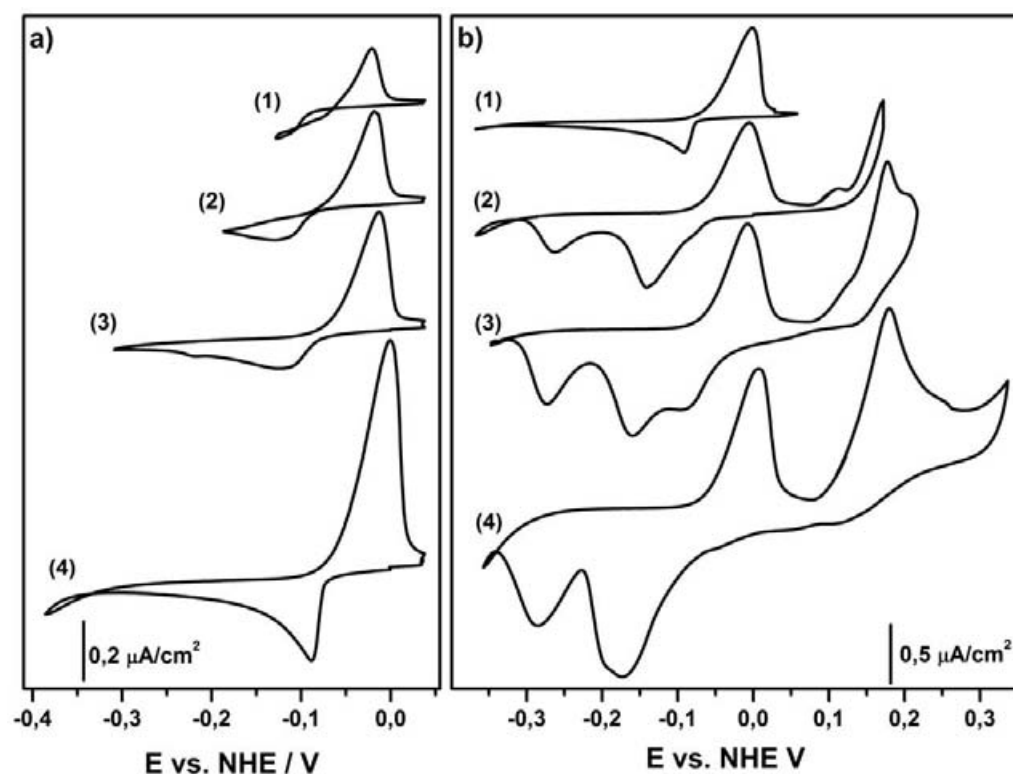
Das elektrochemische Verhalten des DPVs in Gegenwart von Iodid soll zum besseren Verständnis der nachfolgend beschriebenen IR-Messungen noch näher betrachtet werden. Dazu wurde das Potentialfenster schrittweise zwischen der HER und der Cu-Auflösung erweitert.



**Abb. 6.4:** Vergleich des Redox-Verhaltens von DPV in Abhängigkeit vom spezifisch adsorbierten Halogenid; (1) Chlorid, (2) Bromid, (3) Iodid

In kathodischer Richtung zeigt sich das System DPV/I/Cu, wie in Abbildung 6.5 a) zu sehen ist, stabil. Es treten bei Erweiterung bis zur HER keine weiteren signifikanten Signale auf. Allerdings ist auffällig, dass zum einen das Oxidationssignal bei jeder Erweiterung des Potentialfensters an Intensität gewinnt. Diese Beobachtung bestärkt die Vermutung, dass das gemessene Signalpaar der Redoxreaktion der gelösten  $\text{DPV}^{2+}$  Spezies zuzuordnen ist. Das Absenken des kathodischen Umkehrpotentials bewirkt eine längere Verweilzeit unterhalb des Reduktionspotentials, so dass die Reduktion im Volumen weiter voranschreiten kann und entsprechend im anodischen Lauf wieder oxidiert werden muss. Weiterhin kann eine Änderung des Reduktionssignals beobachtet werden, nachdem das Potential der Wasserstoffentwicklung erreicht worden ist. Das CV (4) im linken Teil dieser Abbildung zeigt den Strom-Potentialverlauf, nachdem zunächst die Wasserstoffentwicklung im vorhergehenden Umlauf erreicht wurde. Im Vergleich zu CV(3), dessen Signal dem bei Chlorid oder Bromid bedeckter Elektrode ähnelt, ist das Signal um etwa +35 mV verschoben und hat ein deutlich schmaleres Profil. Die einsetzende

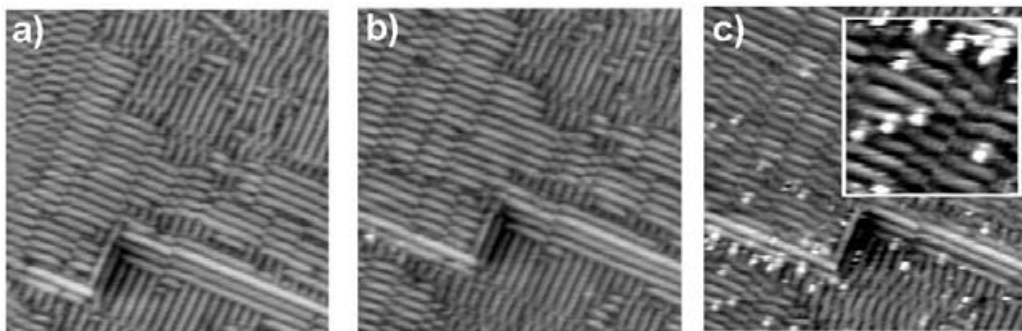
Wasserstoffentwicklung an der Kupferoberfläche kann den Zustand der Oberfläche in Bezug auf ihre Rauigkeit signifikant beeinflussen. Ein Aufräumen der Oberfläche scheint daher unter anderem auch den Redoxprozess des Diphenylviologens in Gegenwart von Iodid zu beeinflussen, da das Reduktionssignal im CV deutlich zu höheren Potentialen verschoben wird. Abbildung 6.5 b) zeigt die Erweiterung des Potentialfensters in anodische Richtung. Oberhalb von +90 mV ist deutlich ein komplexer Signalsatz zu beobachten, der im kathodischen Rücklauf mindestens zwei zusätzliche Stromwellen zur Folge hat. Dabei ist eine klare Unterteilung in die Bildung einer 2D- und 3D-CuI Phase, wie bei Abwesenheit von DPV, nicht möglich. Generell kann aber davon ausgegangen werden, dass sich trotz der Anwesenheit einer geschlossenen Monolage DPV an der Oberfläche CuI-Phasen bilden können. Dabei kann auch die Bildung von DPV-Iodid Salzen nicht ausgeschlossen werden. Inwiefern die Oberfläche bzw. die an dieser befindliche DPV Monolage nach der CuI-Auflösung wieder hergestellt wird, ist nicht klar. Um vollständige Reversibilität zu gewährleisten wird in den folgenden Messungen das Potentialfenster auf -300 bis +60 mV begrenzt.



**Abb. 6.5:** Diphenylviologen an einer iodidmodifizierten Oberfläche bei schrittweiser Erweiterung des Potentialfensters in a) kathodischer und b) anodischer Richtung. DPV: 0,1 mM, Elektrolyt: 1 mM KI in 10 mM HCl, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV s<sup>-1</sup>



Ebenso wie das Redoxverhalten der Spezies in Lösung ist auch das der adsorbierten Spezies unabhängig vom spezifisch adsorbierten Halogenid solange die Messungen innerhalb des Potentialfensters von -300 bis +60 mV erfolgen. Die für das Radikalkation charakteristische Streifen-Phase ist in allen drei Fällen (Präadsorption von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), wie STM-Aufnahmen zeigen, über das gesamte zur Verfügung stehende Potentialfenster zu finden. Als Beispiel ist hier die DPV-Monolage an der chloridmodifizierten Elektrode aufgeführt (Abb. 6.6). Die Struktur der Phase ist vor und nach der Reduktion der gelösten Spezies nahezu unverändert (Abb. 6.6 a) und b)). Von Breuer et al. durchgeführte XPS-Untersuchungen an einer EC-UHV-Transferkammer haben die aus den STM Aufnahmen angestellten Vermutungen bestätigt, dass es sich bei der Oberflächenspezies unabhängig vom Potential um das Radikalkation handelt.<sup>[80]</sup>



**Abb. 6.6:** EC-STM Aufnahmen der DPV Monolage adsorbiert an der chloridmodifizierten Cu-Elektrodenoberfläche bei a) 0 mV, b) -150 mV, c) -310 mV, jeweils 50 x 50 nm<sup>[80]</sup>

Bei stark negativen Potentialen (ca. -300 mV) bzw. nach einiger Zeit bei Potentialen unterhalb des Reduktionspotentials der gelösten Spezies ist die Anlagerung von einer zusätzlichen Spezies auf der zuvor gebildeten Streifen-Phase zu beobachten. Das Ausbleiben der Phasenumwandlung, hervorgerufen durch die Reduktion der Oberflächenspezies, wie sie beim DBV zu beobachten war, hat zur Folge, dass die Oberflächenkonzentration des DPVs konstant bleibt und dass eine signifikante Orientierungsänderung der Ringebenen im Vergleich zur Oberfläche nicht zu erwarten ist. Da somit keine strukturellen Änderungen in der Monolage in Abhängigkeit des anliegenden Potentials vorliegen, ist es möglich, die Änderungen der Absorptionseigenschaften, hervorgerufen durch sich ändernde Wechselwirkungen mit dem elektrostatischen Feld, nahezu störungsfrei mittels SNIFTIR Spektroskopie zu beobachten. Desweiteren ist durch die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen innerhalb der Streifen eine große vor allem intermolekulare Polarisierbarkeit der *Charge-*



*Transfer*-Bindungen zu erwarten, was sich in einer hohen Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der elektrostatischen Feldstärke niederschlagen sollte.

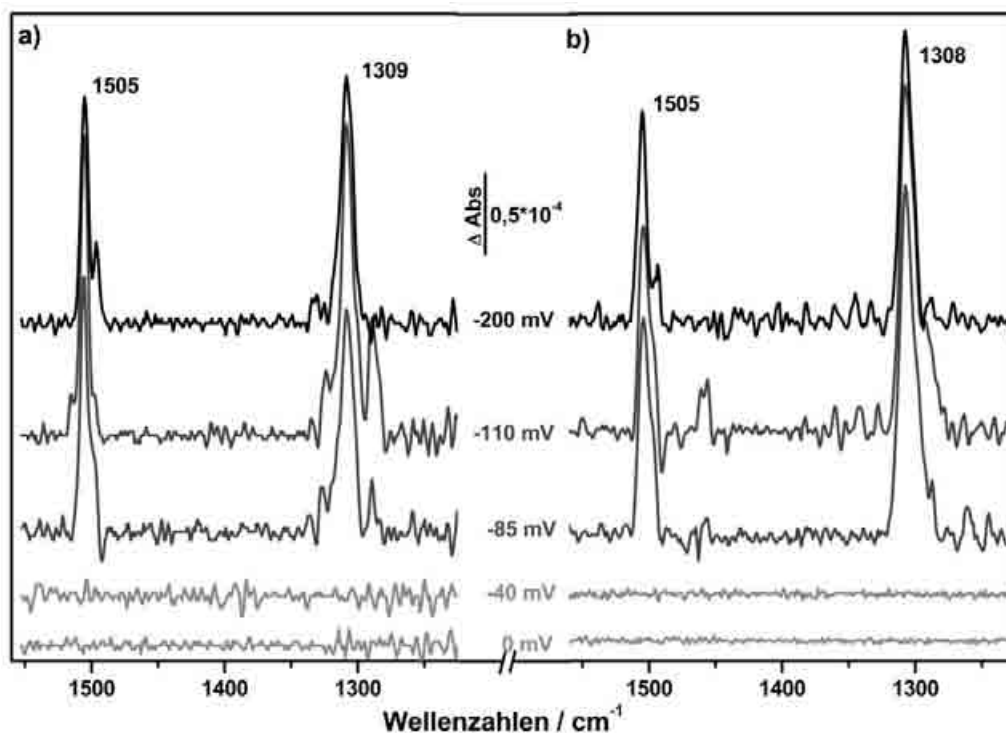
## 6.4 SNIFTIRS-Untersuchungen zum Stark-Effekt

Um einen möglichen Einfluss des anliegenden Potentials auf die Absorptionseigenschaften der Viologenlage beobachten zu können, wurden SNIFTIR-Spektren bei schrittweise gesenktem Potential mit einem Referenzspektrum bei leicht positivem Potential (+30 mV) aufgenommen. Vor jeder Messreihe wurde zunächst (zur Präadsorption) das jeweilige Halogenid zum Elektrolyten hinzugefügt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von 0,1 mM DPV. Eine etwaige Änderung der Frequenz ist durch bipolare Banden im Differenzspektrum zu identifizieren. Bei gleichzeitiger Änderung der Intensität der entsprechenden Absorptionsbande fällt diese asymmetrisch aus.

### 6.4.1 DPV auf chlorid- und bromidmodifizierten Kupferelektroden

Die nach DPV Adsorption erhaltenen Differenzspektren ähneln sich im Fall von chlorid- und bromidmodifizierter Oberfläche stark. In Abbildung 6.7 sind die mittels *p*-polarisierten Lichts aufgenommenen Spektren aufgeführt. Der linke Teil zeigt die Spektren für DPV auf Chlorid, der rechte die Spektren für Bromid als Zwischenlage. Lediglich zwei deutliche, mit zunehmend negativem Potential an Intensität gewinnende Absorptionsbanden sind zu beobachten, wobei die Wellenzahl dieser bei 1505 und 1308 cm<sup>-1</sup> weder vom anliegenden Potential noch von der Halogenidspezies beeinflusst wird. Das Ausbleiben weiterer Änderungen der Absorptionseigenschaften des DPVs bestätigt die Annahmen aus den STM-Aufnahmen: Weder eine Umorientierung noch eine signifikante Konzentrationsänderung innerhalb der DPV-Monolage mit der Potentialänderung findet statt. So ist zum Beispiel, wie zuvor im Fall der Phasenumwandlung des Dibenzylviologens beobachtet, keine Änderung der Absorptionsintensität der Ringschwingung mit ca. 1450 Wellenzahlen detektierbar. Eine signifikante Umorientierung der Bipyridinringe im Vergleich zur Oberfläche ist daher auszuschließen. Auch durch Frequenzänderungen bedingte bipolare Banden sind in beiden Fällen nicht zu beobachten. Die Absorptionsbanden um die 1505 und 1308 cm<sup>-1</sup> lassen sich den *Charge-Transfer*-Banden, deren Zustandekommen durch Kopplung der elektronischen mit der Molekülschwingung im Fall des DBV bereits ausführlich erklärt wurde, zuordnen. Diese sprechen für die Reduktion zum Radikalkation und die Bildung von *CT*-Komplexen. STM-Aufnahmen der Monolagenstruktur sowie die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen sprechen

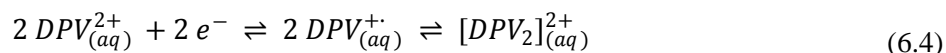
allerdings gegen eine Redoxreaktion der adsorbierten DPV-Spezies. Die gelöste Spezies hingegen unterliegt den Redoxreaktionszyklen (vergl. Kapitel 6.3). Die im zur Verfügung stehenden Potentialfenster messbaren Stromwellen im CV sind dieser zuzuordnen.



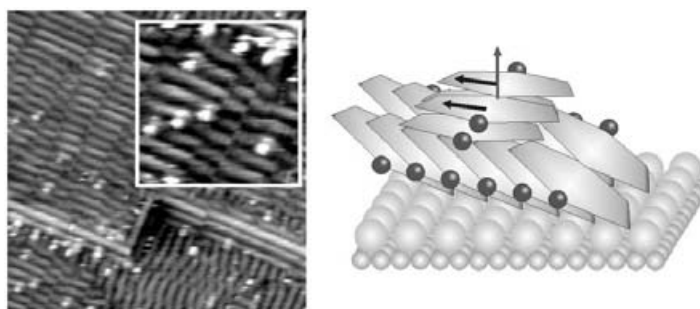
**Abb. 6.7:** SNIFTIR-Spektren der DPV Monolage adsorbiert an einer a) chlorid- und b) bromidmodifizierten Cu(100)-Oberfläche unter schrittweiser Variation des Elektrodenpotentials mit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . *p*-Polarisation, Scans: 128; Referenzspektrum bei +30 mV

Die Spektren bei Potentialen  $> -85 \text{ mV}$  weisen keinerlei Intensitäts- oder Frequenzänderungen auf. Die Aufnahme des dritten Spektrums fand mit  $-85 \text{ mV}$  bei einem Potential statt, bei dem die Reduktion der gelösten Spezies gerade einsetzt. Erst ab  $-85 \text{ mV}$  sind die typischen CT-Banden zu beobachten. Die Korrelation der einsetzenden Reduktion der gelösten Spezies mit der Intensitätszunahme der CT-Banden im Differenzspektrum lässt vermuten, dass das Auftreten der für CT-Komplexe der Radikalkationen typischen Absorptionsbanden auf die in Lösung befindlichen Viologene zurückzuführen ist. Wird das Reduktionspotential dieser unterschritten, so bilden sich die Radikalkationen und aus diesen wiederum die energetisch günstigeren Dimere in Lösung. Diese entstehen zunächst in der Nähe der Elektrodenoberfläche nahe der Doppelschicht und diffundieren in den Elektrolyten hinein, je länger das negative Potential gehalten wird. Akkumulieren auf Grund des

Ladungsprofils in der elektrochemischen Doppelschicht die Komplexe, so lagern sich diese an der mit der Streifen-Phase bedeckten Oberfläche an.



Entsprechendes ist auch in den STM Aufnahmen zu beobachten. Die hier an Stufenkanten und Defekten entstehende, unstrukturierte zweite Lage kann als Anlagerung von Dimeren aus der Lösung interpretiert werden. Die hohe Intensität der CT-Signale, trotz der offensichtlich eher geringen Konzentration dieser an der Oberfläche, ist dadurch zu erklären, dass sich die Dimere in *face-on* Orientierung, also mit der Ebene der Bipyridinringe parallel zur Oberfläche hin, anlagern, wie das Modell in Abbildung 6.8 illustriert. Das aus der Kopplung der elektronischen und vibronischen Kopplung entstammende Übergangsdipolmoment steht somit senkrecht zur Oberfläche und kann dadurch durch das vorhandene Oberflächendipolmoment aus der Wechselwirkung zwischen Halogenid- und DPV-Lage und durch den elektrischen Feldvektor des einfallenden, *p*-polarisierten Lichts verstärkt werden. Weiterhin wurde z. B. von Christensen et al. beobachtet, dass bei Bildung der Dimere in Lösung der Intensitätsgewinn der spezifischen Dimerbanden sehr viel größer ist als der Intensitätsverlust der für das Dikation charakteristischen Absorptionsbanden. Die elektronisch-vibronische Kopplung führt schon generell zu einem verstärkten Übergangsdipolmoment.<sup>[72]</sup>



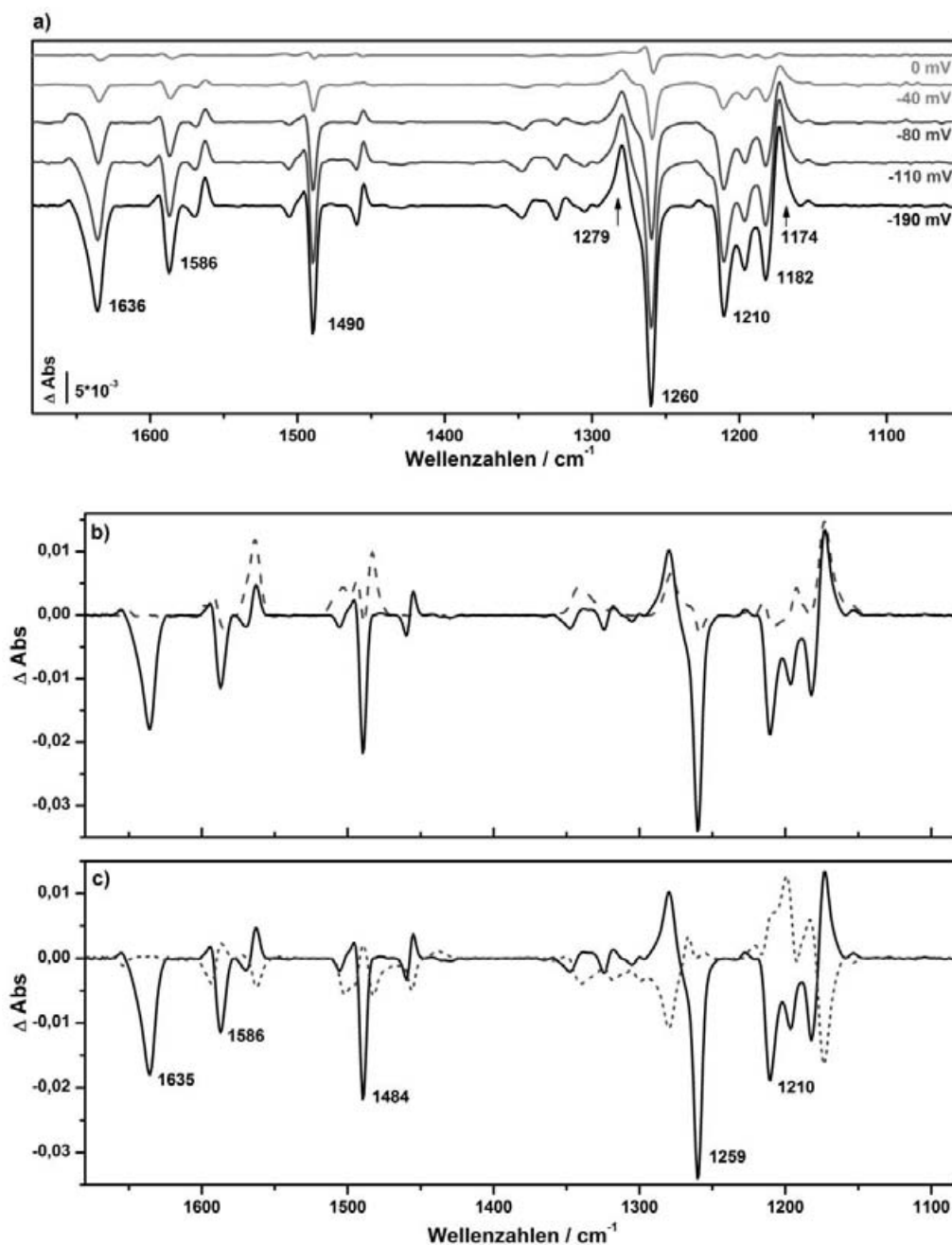
**Abb. 6.8:** STM-Aufnahme der mit aus der Lösung stammenden Dimeren dekorierten DPV-Streifen-Phase.<sup>[80]</sup> Das Modell rechts daneben illustriert die Orientierung der angelagerten Dimere (Moleküle sind der besseren Übersicht halber auf den Bipyridinteil beschränkt).

### 6.4.2 Iodidmodifizierte Kupferelektrode

Wie auch für chlorid- und bromidmodifizierte Cu-Elektroden wurden während des kathodischen Laufs SNIFTIR-Spektren von DPV auf iodidmodifizierten Cu-Elektroden aufgenommen. Als Startpotential wurde +30 mV gewählt, um eine CuI-Bildung in jedem Fall zu unterbinden. Das hierbei aufgenommene Spektrum soll im Folgenden als Referenzspektrum dienen.

Abbildung 6.9 a) zeigt eine Übersicht der mit *p*-polarisiertem Licht aufgenommenen Spektren. Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Chlorid und Bromid sind signifikante Änderungen der Absorptionseigenschaften bereits bei Erreichen von leicht negativem Elektrodenpotential zu erkennen. Insbesondere der starke Intensitätsverlust einiger Banden, je negativer das Potential gewählt wird, ist auffällig. Dominierende negative Banden liegen bei 1636, 1586, 1490, 1260, 1210 und 1182  $\text{cm}^{-1}$ . Sie können der reduzierten Spezies des Viologens  $\text{DPV}^{+\bullet}$  zugeordnet werden. Brienne et al.<sup>[144]</sup> konnten für das Radikalkation des Methylviologens in wässriger Lösung ähnliche Frequenzen messen (1630, 1602, 1487, 1213, 1189  $\text{cm}^{-1}$ ) und ordneten sie hauptsächlich den Ringschwingungen des Bipyridinkerns des Moleküls zu. Lediglich die hier beobachtete Bande um 1260  $\text{cm}^{-1}$  ist in der Literatur nicht aufgeführt. Allerdings ist für Alkylviologene die Kopplung des  $\pi$ -Elektronensystems mit den Substituenten am Stickstoffatom im Vergleich zum DPV relativ gering. Die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Radikalkation über das gesamte Molekül kann auch im Dimer zu neuen Schwingungsmoden führen, die für Alkylviologene nicht zu beobachten sind. Eine theoretische Schwingungsanalyse und Zuordnung der Schwingungsmodi für alle drei Redoxzustände sind für DPV in der Literatur bisher leider nicht bekannt.

Neben den negativen Banden in den Differenzspektren sind auch an Intensität gewinnende Banden zu erkennen. Dabei können zumindest die beiden Absorptionsbanden bei 1279 und 1174  $\text{cm}^{-1}$  nach der Schwingungsanalyse von Ghoshal et. al.<sup>[141]</sup> der vollständig reduzierten Spezies zugeordnet werden. Die Änderung der Absorptionseigenschaften des Systems scheint vollkommen unabhängig von den zuvor gemessenen Redoxeigenschaften des Diphenylviologens zu sein. Sobald das Elektrodenpotential negative Werte erreicht, ist ein deutlicher Verlust der reduzierten Spezies zu verzeichnen. In Abbildung 6.9 b) werden die erhaltenen Differenzspektren bei -190 mV von *s*- und *p*-polarisiertem Licht miteinander verglichen. Die erheblichen Intensitätsverluste stammen von der an der Oberfläche befindlichen Spezies, da entsprechende Signale im *s*-Spektrum nicht zu beobachten sind.

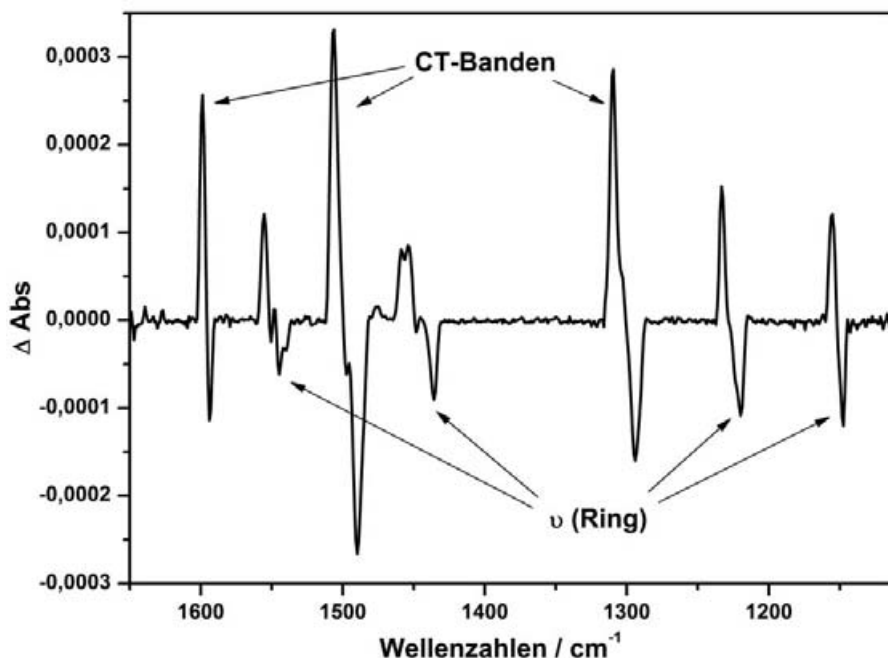


**Abb. 6.9:** SNIPTIR-Spektren von DPV (0,1 mM) auf iodidmodifizierter Cu-Elektrode. a) Potentialabhängigkeit der mit *p*-polarisiertem Licht gemessenen Spektren. (Referenzspektrum: +30 mV) b) Signalvergleich nach dem Potentialwechsel auf -190 mV von *s*- (---) und *p*- (—) Spektren (Referenz +30 mV). c) Vergleich der *p*-Spektren vor (-190 mV, Referenz +30 mV) (—) und nach dem anodischen Lauf (+30 mV, Referenz -190 mV) (···). Jeweils 1000 Scans pro Spektrum

Die an Intensität gewinnenden Banden sind jedoch auch im *s*-Spektrum zu beobachten und daher den in Lösung befindlichen Molekülen zuzuordnen. Der Verlust der reduzierten Spezies findet demnach an oder in direkter Nähe der Elektrodenoberfläche statt. Hier wird ein Teil der adsorbierten oder angelagerten Radikalkationen zur neutralen Spezies reduziert und wieder in die Lösung abgegeben. Eine Weiterreaktion mit den in Lösung befindlichen Halogeniden zu Viologensalzen kann nicht ausgeschlossen werden, da auch nach längerer Messung bei negativen Potentialen ein leichter, orange gefärbter Niederschlag in der Messzelle zu finden war. Der bemerkenswert hohe Intensitätsverlust der Signale des Radikalkations im Vergleich zum Intensitätsgewinn der neutralen Spezies zugeordneten Banden ist wiederum mit dem stark vergrößerten Übergangsdipolmoment innerhalb der CT-Komplexe der Radikalkationen zu erklären.<sup>[148]</sup> Eine quantitative Auswertung der Bandenintensitäten ist daher nicht möglich. Bei Bildung von schwer löslichen Viologensalzen im Laufe des Experimentes ist es fraglich, ob sich das System nach Rückführung des Potentials auf positive Werte noch reversibel verhält. Um dies zu überprüfen, kann das Differenzspektrum am kathodischen Umkehrpotential (-190 mV) (Referenzspektrum bei +30 mV) mit dem Differenzspektrum am anodischen Umkehrpotential (+30 mV) (Referenzspektrum bei -190 mV) nach einem vollständigen Potentialumlauf verglichen werden. Die Spektren sind in Abbildung 6.9 c) aufgeführt und zeigen im Prinzip die jeweilige Änderung nach dem kathodischen Lauf (—) und dem anschließenden anodischen Lauf (---). Es wird deutlich, dass sich das System keinesfalls reversibel verhält. Der starke Intensitätsverlust der Banden 1636, 1586, 1484, 1259 und 1210 cm<sup>-1</sup> kann durch Umkehren der Potentialänderung nicht wieder ausgeglichen werden. Der Verlust der Radikalkationen an der Elektrodenoberfläche ist demnach nicht zu revidieren.

Neben der Irreversibilität des Systems sind auch die intensiven Banden in den Differenzspektren zur Untersuchung eines eventuellen vom Potential abhängigen Frequenzshifts ungünstig, da sie die bipolaren Banden überlagern können. Hinweise auf Bandenshifts finden sich aber zum Beispiel im Differenzspektrum bei 0 mV, wo die Intensitätsverluste des Radikalkations noch nicht so ausgeprägt sind. Da in STM-Aufnahmen auch bei negativen Potentialen kein Verlust der DPV-Monolage an der Oberfläche zu beobachten war, ist anzunehmen, dass diese im gesamten Potentialfenster stabil ist und die Reduktion zur neutralen Spezies in der elektrochemischen Doppelschicht stattfindet. Dort befindliche bzw. an die Monolage angelagerte Moleküle werden vollständig reduziert. Um dies zu vermeiden, wurde die Konzentration des Diphenylviologens verringert. Bei einer Konzentration von 0,02 mmol l<sup>-1</sup> konnten keine Banden mehr beobachtet werden, die auf die Bildung der neutralen DPV Spezies zurückzuführen sind. Dahingegen weisen die

Differenzspektren deutliche bipolare Banden auf, wobei alle gleichgerichtet sind und auf eine Erhöhung der Schwingungsfrequenzen hinweisen (Abb. 6.10).



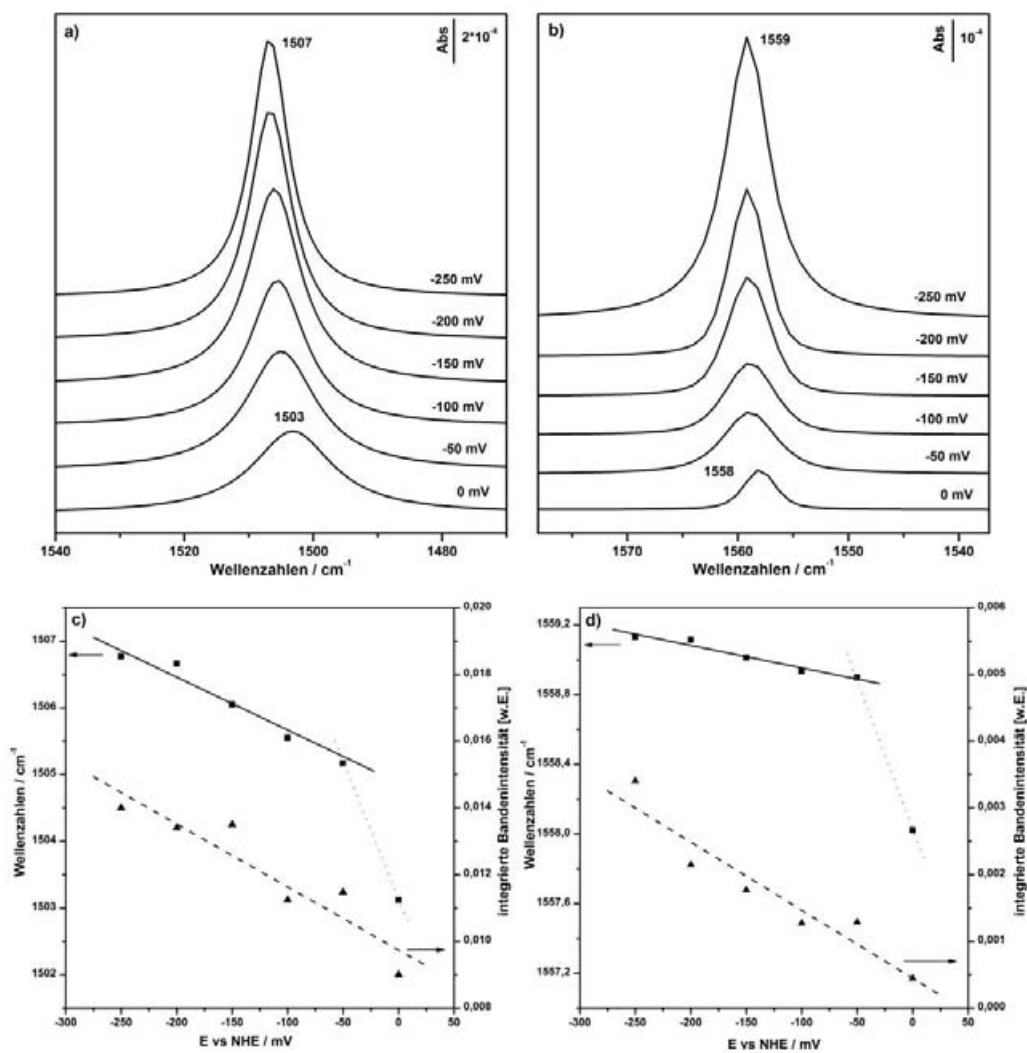
**Abb. 6.10:** Differenzspektrum von DPV (0,02 mM) auf iodidmodifizierter Cu-Elektrode bei -200 mV. *p*-Polarisation, 1000 Scans pro Spektrum, Referenz bei +30 mV

Die bipolaren Banden lassen sich prinzipiell zwei Arten von Schwingungen zuordnen: Zum einen einem Teil der Ringschwingungen zentriert um 1551, 1447, 1227, 1151  $\text{cm}^{-1}$  und zum anderen den CT-Banden zentriert um 1595, 1498, 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Durch die geringere Konzentration von DPV in Lösung und damit auch die geringere Oberflächenbedeckung liegen die Banden bei etwas niedrigeren Frequenzen als bei den zuvor gemessenen Spektren. Je niedriger das Potential gewählt wird, umso größer wird jedoch die Frequenz der jeweiligen Banden. Weiterhin ist auffällig, dass die Intensitätsverteilung innerhalb der Banden asymmetrisch ist. Die Intensität des positiven Teils der bipolaren Bande ist höher als der negative; bei den CT-Banden ausgeprägter als im Fall der betroffenen Ringschwingungen. Um genaue Informationen über die Bandenlage und die Intensität zu erhalten, ist es nötig das im Differenzspektrum enthaltene Signal des Referenzspektrums herauszurechnen.<sup>[167]</sup> Dies kann durch eine Bandenanpassung an das bipolare Signal geschehen. Diese wird zunächst am Spektrum mit der größten Separation zwischen positivem und negativem Maximum durchgeführt, da hier der Fehler für die Anpassung am geringsten ist. Dies ist bei dem niedrigsten Potential (-200 mV) der Fall. Die so erhaltenen Banden entsprechen dem Absorptionssignal am Referenzpotential (+30 mV, Referenzbande)



und dem am jeweiligen Probenpotential (Probenbande). Die Referenzbande ist für alle in dieser Serie aufgenommenen Spektren dieselbe und kann zur Korrektur der anderen Spektren herangezogen werden. Aus den so gewonnenen Probenbanden lässt sich die Potentialabhängigkeit der Frequenz und der Intensität gewinnen. Dabei ist die Bandenbreite mit dem größten Fehler behaftet, die Lage der Bande lässt sich hingegen relativ genau bestimmen. Exemplarisch für die zwei Arten der von Frequenzänderungen betroffenen Banden ist in Abbildung 6.11 jeweils eine Serie der korrigierten Probenbanden aufgeführt. Sowohl im Fall der *CT*-Bande um  $1505\text{ cm}^{-1}$  als auch im Fall der Ringschwingungsbande um  $1560\text{ cm}^{-1}$  ist eine deutliche Zunahme der Intensität und ein Shift zu höheren Frequenzen hin zu verzeichnen. In Abbildung 6.11 c) und d) sind die Frequenzen und integrierten Intensitäten der beiden Probenbanden gegen das Elektrodenpotential aufgetragen. Intensität und Frequenz zeigen dieselbe Tendenz, wobei die relative Intensitätszunahme bei der Ringschwingung größer ist als im Fall der *CT*-Bande. Die Änderung der Frequenz ist hingegen in beiden Fällen auf zwei Bereiche aufgeteilt. Beim Wechsel von positivem zu negativem Elektrodenpotential ist ein sehr großer Frequenzshift zu beobachten. Der Potentialwechsel innerhalb des negativen Potentialbereichs verursacht nur noch eine sehr geringe Änderung der Bandenposition. Aus der Auftragung der Frequenz gegen das Potential kann die *Stark-Tuning* Rate als Steigung des linearen Fits ermittelt werden. Dabei werden nur die Frequenzwerte ab  $-50\text{ mV}$  in Betracht gezogen, da sich hier ein linearer Zusammenhang erkennen lässt. Die *Stark-Tuning* Raten betragen  $-7,925 \pm 0,697\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$  für die *CT*-Bande und  $-1,29 \pm 0,15\text{ cm}^{-1}$  für die Ringschwingung. Eine Ermittlung der *Tuning* Rate für den Potentialbereich oberhalb von  $-50\text{ mV}$  ist nicht sinnvoll, da hier weitere Messpunkte fehlen. Die Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und somit die Polarisierbarkeit des *CT*-Polymers des DPVs liegt in der Größenordnung großer aromatischer Moleküle, wie z. B. Naphtalen.<sup>[162]</sup> Die Zunahme der Bandenintensität ist relativ deutlich. Insbesondere das Dipolmoment der Ringschwingungen des Bipyridins wird durch das Absenken des Potentials deutlich verstärkt.





**Abb. 6.11:** Probenbanden nach Abzug der Referenzsignale a) der CT-Schwingung ( $\sim 1505 \text{ cm}^{-1}$ ) und b) der Ringschwingung ( $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ ). c) und d) zeigen die Auftragung der Frequenz bzw. der integrierten Intensität der jeweiligen Schwingung in Abhängigkeit des Potentials.

**Tabelle 6.1:** Übersicht der CV und SNIFTIRS-Ergebnisse mit chlorid-, bromid- und iodidmodifizierter Cu-Elektrode und adsorbiertem DPV

	Chlorid/Bromid	Iodid
nutzbarer Potentialbereich	+250 mV - -300 mV	+60 - -300 mV
Redoxpotential des DPVs	-130 mV / -6 mV	-110(-95) mV / -8 mV
STM	Streifen-Phase im gesamten Potentialfenster, Aubau 2. ungeordneter Viologenschicht nach Reduktion von DPV(aq)	Streifen-Phase im gesamten Potentialfenster
SNIFTIRS	keine orientierungssensitiven Banden	keine Phasenumwandlung im Potentialfenster
	CT-Banden 1505 und 1308 cm <sup>-1</sup> ab Beginn der DPV(aq)-Reduktion (-85 mV)	face-on Anlagerung in Lösung gebildeter Dimere
		<b>0,1 mM:</b> negative Banden 1636, 1586, 1490, 1260, 1210, 1182 cm <sup>-1</sup>  positive Banden 1279, 1174 cm <sup>-1</sup>  <b>0,02 mM:</b> bipolare Banden zentriert um 1595, 1498, 1300 cm <sup>-1</sup>  1551, 1447, 1227, 1151 cm <sup>-1</sup>
		DPV <sup>+•</sup> irreversibler Verlust, Reduktion zu DPV <sup>0</sup> und Salzbildung  DPV <sup>0</sup>  Shift zu höheren Frequenzen CT-Banden <i>Stark-Tuning Rate</i> -7,925 cm <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup>  Ringschwingungen <i>Stark-Tuning Rate</i> -1,285 cm <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup>

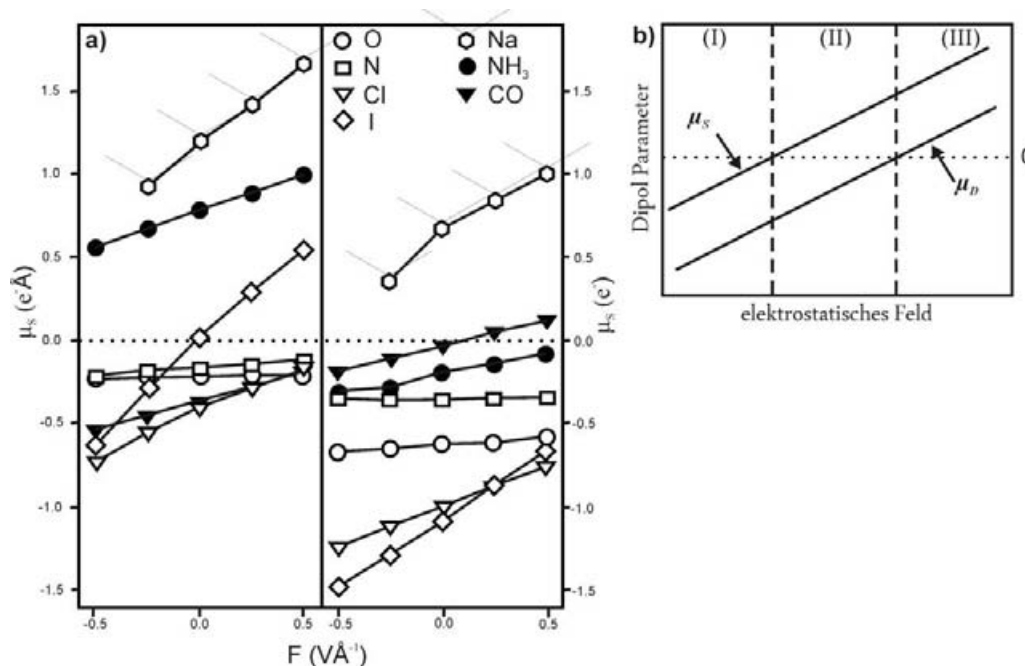
## 6.5 Abschirmungseigenschaften der spezifisch adsorbierten Halogenide

An Elektroden spezifisch adsorbierte Halogenide zeigen unterschiedlich gute abschirmende Eigenschaften bezüglich des elektrischen Felds. In Tabelle 6.1 sind die mittels CV, STM und SNIFTIRS erzielten Ergebnisse zusammengefasst. Während im Fall von chlorid- und bromidmodifizierten Elektroden kein Stark Effekt und damit eine gute Abschirmung des elektrischen Feldes zu beobachten war, konnten bei Präadsorption von Iodid potentialabhängige Frequenzänderungen detektiert werden. Eine entscheidende Rolle zur Erklärung dieser Beobachtungen spielen Polarisierbarkeit und Elektronegativität des Adsorbats. Die untersuchten Halogenide bilden an der Oberfläche mit dem Kupfer eine gemäß der Elektronegativität polarisierte Bindung aus. Während Chlorid bei der Bindung an die Cu-Oberfläche nachweislich den größten Teil seiner Ladung behält und die Bindung einen stark ionischen Charakter erhält, ist die Bindung von Iodid zur Cu-Oberfläche als eher kovalent zu beschreiben. Huemann et al. z. B. fanden mittels Röntgenbeugung beim Vergleich von an Kupfer adsorbiertem Chlorid und Iodid im Fall von Chlorid eine mit  $2,61 \text{ \AA}$  relativ große Bindungslänge und eine nach außen gerichtete Relaxation der ersten Cu-Lage.<sup>[166]</sup> Dies spricht für eine Schwächung der Cu-Cu Wechselwirkungen zwischen erster und zweiter Lage durch den Abzug von Elektronendichte des Adsorbats. Die um etwa 4 % kürzere Iodid Bindung und eine nach innen gerichtete Relaxation der ersten Cu-Lage spricht für einen Ladungsübertrag vom Iodid zum Kupfer bei Adsorption und einer kovalenten Bindung des Adsorbats.<sup>[166]</sup> Der Charakter der Bindung zur Elektrodenoberfläche spiegelt sich auch in der Potentialabhängigkeit der Schwingungsfrequenz des Adsorbats gegen die Oberfläche wieder. Ionische Bindungen zeigen eine geringe Polarisierbarkeit der Bindung und damit eine geringe Beeinflussbarkeit der Bindungsstärke durch die Änderung des Elektrodenpotentials. Kovalente Bindungen hingegen sind leicht zu polarisieren und zeigen bei Potentialänderung einen deutlichen Frequenzshift.<sup>[164]</sup>

Als wichtige Größe erweist sich das bei Adsorption gebildete Dipolmoment zwischen Adsorbat und Oberfläche. Es setzt sich zusammen aus einem spezifisch, statischen  $\mu_s$  und einem dynamischen  $\mu_D$  Dipolmoment. Die Stärke von  $\mu_s$  spiegelt die Bindungsenergie  $E_B$  wieder und die Richtung die Polarisierung der Bindung, während  $\mu_D$  die Beeinflussung des Dipolmoments durch die Änderung der Bindungslänge (Schwingung) beschreibt. Adsorbate können entsprechend der Ausrichtung von  $\mu_s$  und  $\mu_D$  in drei Kategorien eingeteilt werden (Abb. 6.12 b)). Anionische Adsorbate

(Kategorie (I)) sind stark elektronegativ und tragen unabhängig vom anliegenden Potential eine partielle negative Ladung, so dass sich generell ein negatives  $\mu_s$  zwischen Adsorbat und Oberfläche ausbildet. Wird bei einer Streckschwingung der Gleichgewichtsabstand zur Oberfläche vergrößert, wird der negative Dipol verstärkt,  $\mu_D$  ist in diesem Fall negativ. Das Gesamtdipolmoment ist, unabhängig vom Potential, negativ. Das Gegenstück bilden die kationischen, stark elektropositiven Adsorbate wie z. B.  $\text{Na}^+$  (Kategorie (III)).  $\mu_s$  und  $\mu_D$  sind entsprechend positiv und somit auch das Gesamtdipolmoment. Zur letzten Kategorie (II) zählen kovalent gebundene Adsorbate wie  $\text{NH}_3^+$ . Während das statische Dipolmoment positiv ist, findet bei einer Vergrößerung der Bindungslänge eine Schwächung des Dipolmoments statt, da die zur Bindung relevanten Orbitale schlechter überlappen, je weiter das Adsorbat von der Oberfläche entfernt ist. Die stark elektronegativen Halogenide Chlorid und Bromid sind der ersten Kategorie zuzuordnen. Die Zuordnung von Iodid dagegen ist abhängig vom Elektrodenpotential. Durch seine hohe Polarisierbarkeit ist das statische Dipolmoment umkehrbar, wie in Abbildung 6.12 a) zu sehen ist. Beim Wechsel von positiver zu negativer Ladung der Elektrodenoberfläche wechselt auch die Richtung des statischen Dipolmoments, ebenfalls von positiv zu negativ. DFT Berechnungen von Wasileski et al. haben ergeben, dass bei  $F < 0$  Iodid Akzeptoreigenschaften hat und der oben erläuterten ersten Kategorie zuzuschreiben ist. Ist jedoch  $F > 0$ , wird Elektronendichte auf das Metall übertragen. Iodid weist nun Donoreigenschaften auf und ist in diesem Fall der zweiten Kategorie zuzuordnen. Bei  $F = 0$  liegt eine nahezu unpolarisierte Bindung zur Oberfläche vor.<sup>[164]</sup> Es stellt also durch seine hohe Polarisierbarkeit einen Sonderfall unter den Halogeniden dar.

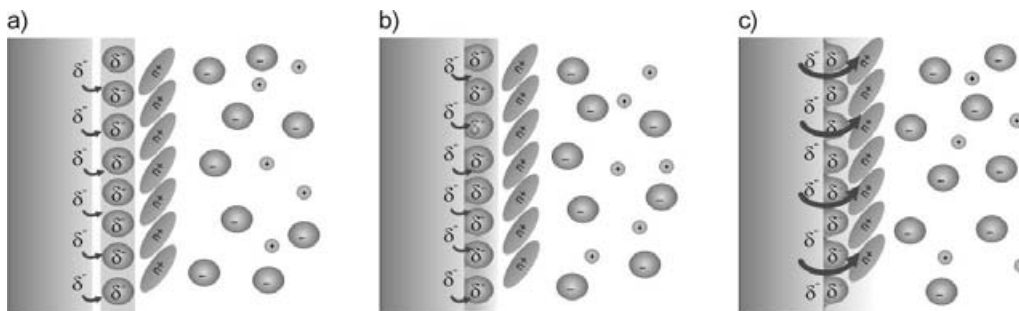
Wird nun auf der Halogenidlage eine weitere Adsorbatlage aufgebracht, wie das positiv geladene Viologen, so wird die Bindungseigenschaft zur Oberfläche durch die der ersten Lage beeinflusst. Je höher das Potential an der Elektrodenoberfläche ist, um so größer sind die Donoreigenschaften des Iodids. Elektronendichte wird zum Metall hin verschoben und das Dipolmoment zwischen Iodidlage und Oberfläche wird positiv. Bei Chlorid und Bromid hingegen hat das Dipolmoment ein entgegengesetztes Vorzeichen. Wird das Potential abgesenkt und die Elektrode negativ geladen, ändert sich am statischen Dipolmoment im Fall von Bromid und Chlorid nichts. Es liegt weiterhin ein negatives Gesamtdipolmoment vor. Die Eigenschaften des Substrats für die zweite Adsorbatlage haben sich nicht grundlegend geändert. Hier wird bei Änderung des Potentials im gesamten Potentialfenster kein Einfluss auf die Bindungseigenschaften und damit auf die Absorptionseigenschaften der zweiten Adsorbatlage, den Viologen, detektierbar. Liegt Iodid als erste Lage vor, so ändern sich die elektronischen Eigenschaften des Iodids je negativer das Potential gewählt wird.



**Abb. 6.12:** a) Auftragung des statischen  $\mu_s$  und des dynamischen  $\mu_D$  Dipolmoments im Gleichgewichtsabstand verschiedener Chemisorbate auf Pt(111) gegen das Elektrodenpotential (DFT-Rechnungen). b) Schematische Abhängigkeit von  $\mu_s$  und  $\mu_D$  vom elektrostatischen Feld und Einteilung in die drei Kategorien.<sup>[164]</sup>

Hohe Potentiale führen zu einer Abnahme der negativen Partialladung am Iodid und damit zu einer schlechteren Wechselwirkung mit der positiv geladenen zweiten Adsorbatschicht. Niedrige Potentiale führen zum Ladungstransfer zum Iodid hin und zu einer stärker negativen Partialladung an diesem. Gleichzeitig nimmt die Oberflächenkonzentration des Iodids bedingt durch die in Kapitel 2.3.1 bereits erwähnte Elektrokompression etwas ab. Es ist allerdings davon auszugehen, dass der Verlust einzelner Atome in der Iodidmonolage die Änderung der Partialladung dieser nicht kompensieren kann. Die Wechselwirkung zur zweiten Adsorbatschicht wird somit stärker. Dies beeinflusst die Wechselwirkungen zwischen den Lagen entscheidend. Es erfolgt ein Ladungstransfer von der Iodidlage weiter in die Viologenlage. Dies wiederum bewirkt die Erhöhung der Frequenz der mit der oszillierenden Ladung koppelnden Ringschwingungen und auch der Kopplung an sich. Der Frequenzshift kann als Indiz für die Stabilisierung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Viologenmonolage durch den Ladungstransfer von der Oberfläche aus gewertet werden. Der Ladungstransfer kann bei ausreichender Konzentration an Viologen im Elektrolyten zu einer Reduktion der in der elektrolytischen Doppelschicht befindlichen Moleküle bis hin zur neutralen Spezies führen.

Zusammenfassend kann daher gefolgert werden, dass Chlorid und Bromid das elektrostatische Feld der Elektrode relativ gut abschirmen. Da die Bindung zum Substrat stark ionisch ist und daher die Elektronendichteverteilung nur bedingt durch äußere Felder beeinflussbar ist, ändern sich auch die Bindungsverhältnisse der Viologenlage zur Halogenidschicht nicht wesentlich. Ein Verschieben der Absorptionsfrequenzen kann im Rahmen der uns möglichen Auflösung nicht beobachtet werden. Die Bindungsverhältnisse von Iodid zur Cu-Oberfläche sind im Gegensatz dazu stark vom Elektrodenpotential abhängig. Die Partialladung am Iodid und damit auch das statische Dipolmoment  $\mu_s$  erfahren im Laufe des Experiments eine potentialabhängige Änderung. Eben dies bedingt die Änderung der Bindungsverhältnisse des Viologens zur iodidmodifizierten Oberfläche. Die hohe Polarisierbarkeit des Iodids erlaubt demnach einen Ladungstransfer durch die Halogenidschicht hindurch auf die Viologenlage. Bromid und Chlorid blocken diesen Ladungstransfer soweit, dass die Bindungsverhältnisse der Viologenlage vom Potential unberührt bleiben.



**Abb. 6.13:** Modell der Wechselwirkung zwischen Cu-Oberfläche, der jeweiligen Halogenidschicht und der Viologenmonolage bei negativem Elektrodenpotential. Chlorid (a) und Bromid (b) verhindern den Ladungstransfer in die Viologenlage, Iodid (c) dagegen reicht die von der Oberfläche erhaltene Elektronendichte an die Viologenlage weiter.

## 7 Orientierungsanalyse der Viologenspezies

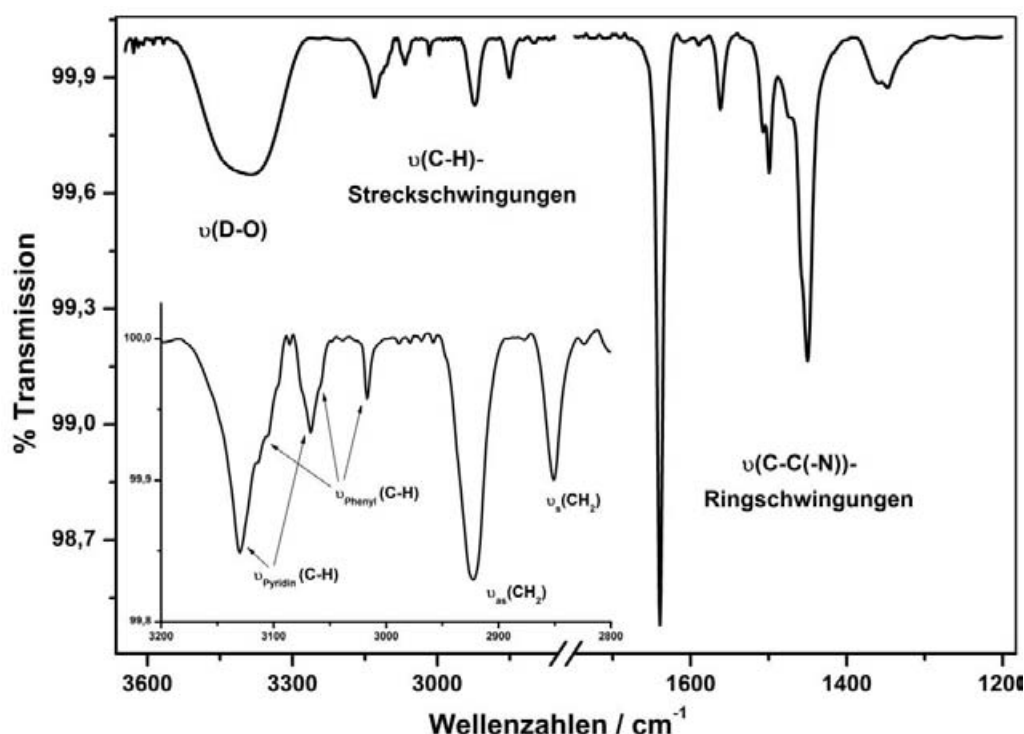
Zur Entwicklung eines vollständigen Strukturmodells sollen nun die Orientierungen einzelner Schwingungsgruppen unterschiedlicher Viologenspezies bestimmt werden. Unter Einbeziehung der aus STM-Daten vorliegenden lateralen Strukturinformationen kann dann ein nahezu vollständiges Modell des jeweiligen Viologens an der Elektrodenoberfläche erstellt werden. Zunächst sollen die zuvor besprochenen arylsubstituierten Viologene betrachtet werden. Hier ist insbesondere die Orientierung des Bipyridinteils in Abhängigkeit vom Potential sowie von der Struktur der Monolage und im Anschluss von der präadsorbierten Anionenspezies von Interesse. Im dritten Teil dieses Kapitels werden ferner noch alkylsubstituierte Viologene betrachtet. Dabei soll zwischen stark polarer Endgruppe (-COOH) und unpolarer Endgruppe (-CH<sub>3</sub>) unterschieden werden und das Verhalten der Alkylkette bei Potentialänderung beobachtet werden.

### 7.1 Dibenzylviologen

Das Gesamtspektrum des DBV gelöst in D<sub>2</sub>O im Transmissionsmodus wird in Abbildung 7.1 gezeigt. Es lässt sich in zwei Bereiche einteilen. Bei hohen Frequenzen, zwischen 3700 cm<sup>-1</sup> und 2800 cm<sup>-1</sup>, sind die Absorptionsbanden der OD-, und CH-Streckschwingungen zu finden. Im Bereich niedriger Frequenzen zwischen 1750 cm<sup>-1</sup> und 1300 cm<sup>-1</sup> hingegen liegen die Banden der Ringschwingungen des Bipyridinteils, die Streckschwingungen der CC- und CN-Bindungen innerhalb der zentralen heterogenen Ringe, sowie die Deformationsschwingungen der Methylengruppe.

Der hochfrequente Teil des Spektrums gliedert sich weiter in drei Bereiche. Zunächst liegt um 3400 cm<sup>-1</sup> die sehr breite Bande der DO-Streckschwingungen des Lösungsmittels. Zwischen 3200 und 2980 Wellenzahlen finden sich die Absorptionsbanden der C-H-Streckschwingungen der an die Phenyl- und Pyridinringe gebundenen Wasserstoffatome, wobei zwei der drei Phenylsignale von den Pyridinsignalen überlagert werden. Der Einsatz in Abbildung 7.1 zeigt diesen Bereich vergrößert. Die Banden bei 3130 cm<sup>-1</sup> und 3067 cm<sup>-1</sup> lassen sich den CH-Schwingungen am Bipyridin zuordnen. Entsprechende Frequenzen, 3119 cm<sup>-1</sup> und

$3053\text{ cm}^{-1}$ , wurden auch von Arihara et al. im Fall von Heptylviologen beobachtet.<sup>[74]</sup> Die Signale der Phenylgruppe sind jeweils als Schulter an der niederfrequenten Flanke der Bipyridinsignale und als eigenständige Bande bei  $3017\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Daneben befinden sich die Absorptionssignale der Methylengruppe. Die Bande bei  $2924\text{ cm}^{-1}$  ist der asymmetrischen Streckschwingung ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ) innerhalb der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zuzuordnen. Die Bande bei  $2851\text{ cm}^{-1}$  ist das Signal der symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ).



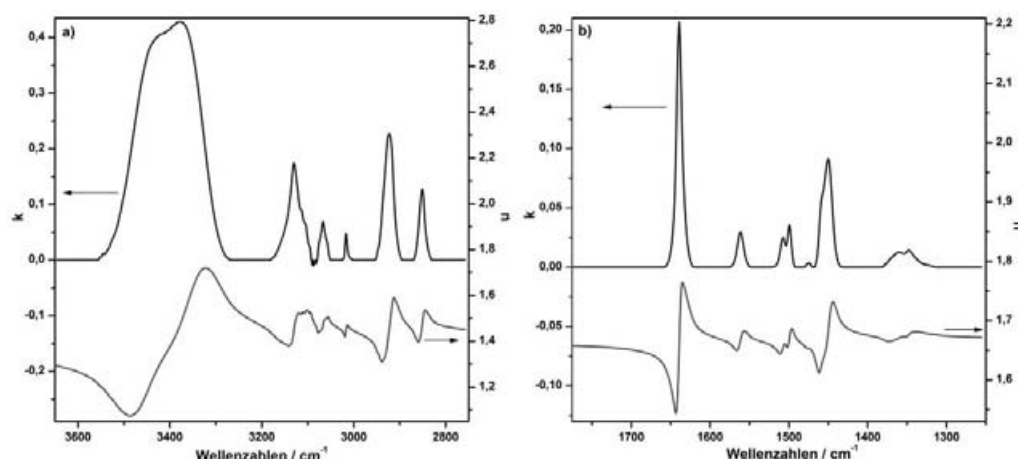
**Abb. 7.1:** Transmissionsspektrum von DBV in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $0,0247\text{ mol/l}$ ) nach Abzug des Lösungsmittelspektrums. 400 Scans/Spektrum, Hintergrundspektrum:  $\text{D}_2\text{O}$

Im niederfrequenten Bereich des Gesamtspektrums befinden sich die Signale der Pyridinringe. Die intensitätsstärksten Banden bei  $1639\text{ cm}^{-1}$  und  $1451\text{ cm}^{-1}$  sind den asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu(\text{C-C-N})$  bzw.  $\nu(\text{C-N-C})$  zuzuordnen, wobei das erste Signal einer Ringschwingung mit einem Übergangsdipolmoment parallel zur langen Molekülachse entspricht.<sup>[73]</sup> Senkrecht zu diesem und in der Ringebene liegt das Übergangsdipolmoment der Schwingung mit der Bande um  $1451\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[139]</sup> Die schwächeren Banden in diesem Frequenzbereich entsprechen weiteren Schwingungsmodi in der Bipyridingruppe sowie der Deformationsschwingung der Methylengruppe, im Transmissionsspektrum als Schulter bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.



### 7.1.1 Die Reflektionsspektren der DBV-Phasen

Aus dem Transmissionsspektrum können, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, die optischen Konstanten berechnet werden. Abbildung 7.2 zeigt für die beiden relevanten Frequenzbereiche den Absorptionskoeffizienten  $k$  in Abhängigkeit von der Wellenzahl und den daraus berechneten Brechungsindex  $n$  von Dibenzylviologen.



**Abb. 7.2:** Brechungsindex  $n$  (unterer Graph in a) und b)) und Absorptionskoeffizient  $k$  (jeweils oberer Graph) des DBVs in den interessanten Frequenzbereichen für a) die CH-Streckschwingungen und b) die C-C(-N)-Ringschwingungen. LM = D<sub>2</sub>O,  $c = 0,0247 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $d = 30,9 \text{ }\mu\text{m}$

Zur Berechnung der theoretischen Reflektionsspektren wurde zunächst individuell für jedes Experiment die Schichtdicke des Elektrolyten in der spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle nach der in Kapitel 3.2.6 beschriebenen Methode ermittelt. Die Dicke der DBV Monolage auf der Elektrodenoberfläche wird STM-Aufnahmen der unterschiedlichen Phasen entnommen. Die Oberflächenbedeckung wird im Fall der Streifen-Phase als 100% angenommen, da hier von der dichtest möglichen Packung in der Monolage ausgegangen werden kann. Die Kavitanden-Phase, sowie die Dimer-Phase, weisen einen entsprechend geringeren Bedeckungsgrad auf. Die Oberflächenbedeckung der beiden Phasen wird in Relation zur Streifen-Phase gesetzt (vgl. Tabelle 7.1).

Die Absorptionsbanden sämtlicher CH-Streckschwingungen, sowohl die der Pyridin- und der Phenylringe als auch die der Methylengruppe, waren in den Reflektionsspektren nicht zu beobachten. Eine Konformation des Moleküls an der Oberfläche, in der sowohl die Ringebenen als auch die Ebene, die durch die CH<sub>2</sub>-Gruppe aufgespannt wird, parallel zur Elektrodenoberfläche liegen und damit kein IR-Signal hervorrufen können, ist ohne weiteres nicht möglich (vgl. Abb. 7.4). Daher ist anzunehmen, dass die Signale in diesem Frequenzbereich sehr schwach sind und auf

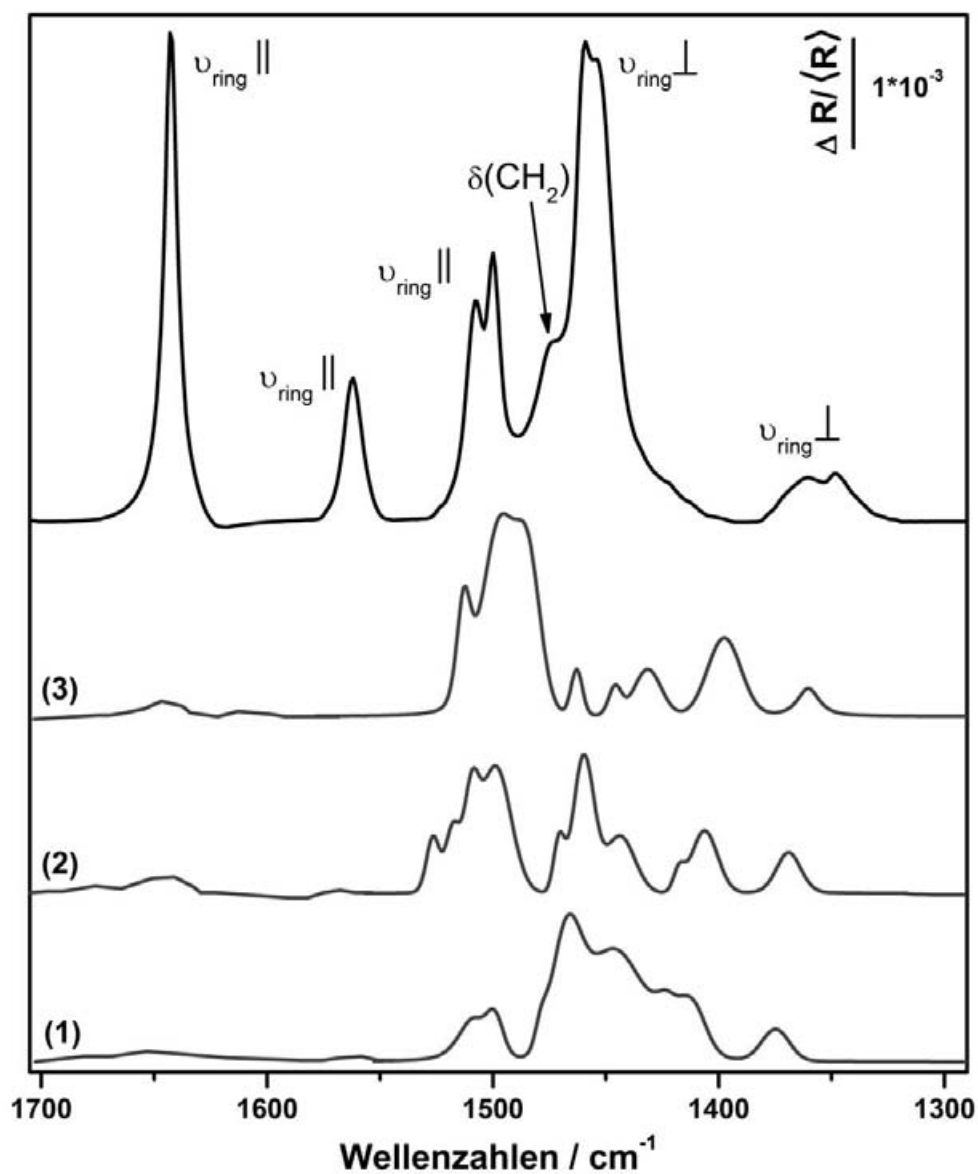
Grund zu geringer Auflösung im Untergrundrauschen des experimentellen Reflektionsspektrums nicht sichtbar sind. Der Frequenzbereich der CH-Streckschwingungen kann somit nicht zur weiteren Orientierungsbestimmung des Moleküls herangezogen werden.

**Tabelle 7.1:** Strukturparameter der DBV-Phasen aus STM-Aufnahmen

Adsorptions- potential [mV]	Phase	Dicke [nm]	Bedeckungsgrad [ML bzgl. Cu]	Oberflächen- bedeckung [%]
0	Kavitanden-	0,38 <sup>[18]</sup>	0,0375 <sup>[18]</sup>	37,5
-150	Dimer-	0,25 <sup>[19]</sup>	0,0415 <sup>[19]</sup>	41,5
-300	Streifen-	0,20 <sup>[79]</sup>	0,1 <sup>[79]</sup>	100,0

Im Folgenden sollen die Banden der Ringschwingungen innerhalb der Bipyridingruppe für die in Kapitel 5 bereits vorgestellten drei Phasen des DBVs, die Kavitanden-, die Dimer- und die Streifen-Phase, an der chloridmodifizierten Cu-Elektrode näher betrachtet werden. Das obere Spektrum in Abbildung 7.3 wurde mit den Parametern für die Streifen-Phase berechnet und ist exemplarisch für die berechneten Reflektionsspektren der drei Phasen aufgeführt. Im Vergleich dazu stehen die experimentell nach Hintergrundkorrektur erhaltenen IRRA-Spektren (Spektren (1) – (3) in Abb. 7.3). Die Aufnahme der *s*- und *p*- Spektren erfolgte jeweils nach Adsorption von DBV bei dem jeweiligen zur entsprechenden Phasenbildung benötigten Potential. In Tabelle 7.2 werden die Frequenzen des DBV aus Transmissions- und den drei Reflektionsexperimenten mit literaturbekannten Werten für Heptylviologen verglichen. Zudem wurden von Arihara et al. im Bereich von 1700  $\text{cm}^{-1}$  bis 1100  $\text{cm}^{-1}$  die Richtungen der Übergangsdipolmomente der signifikanten Banden für Heptylviologen berechnet. Dabei können die Schwingungsmodi der Bipyridingruppe generell wieder in parallel zur langen Molekülachse ( $\parallel$ ) und senkrecht ( $\perp$ ) zu dieser eingeteilt werden, wobei alle *in-plane* Schwingungen darstellen.

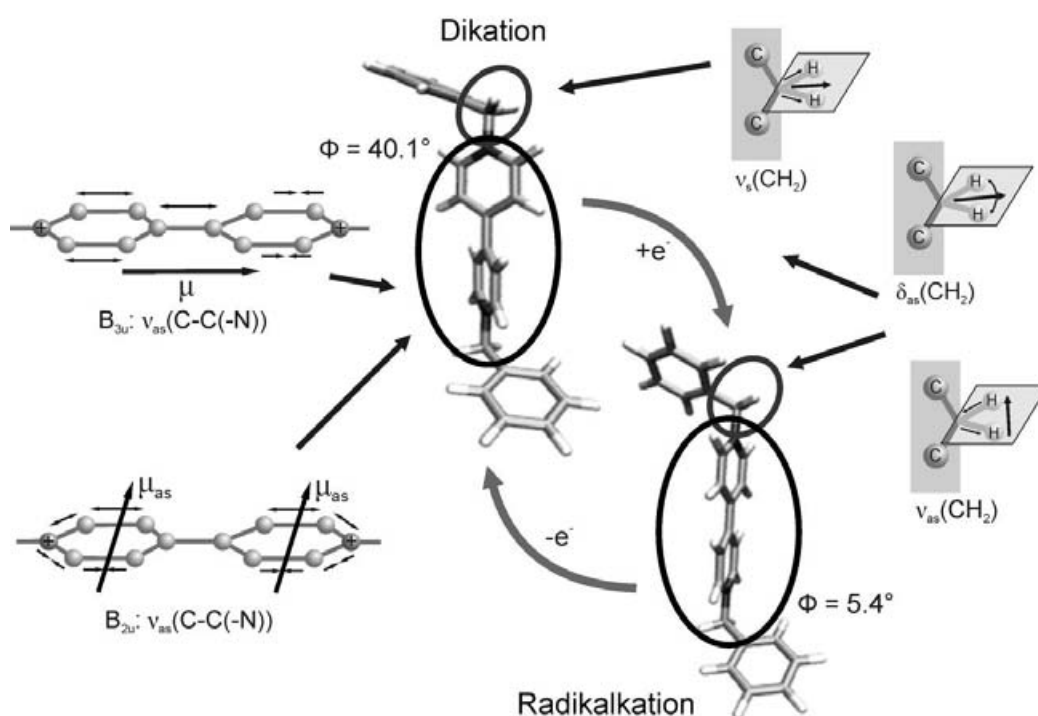
Besonders auffällig ist das Fehlen des intensiven Signals bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  in allen experimentellen Spektren. Nach Arihara et al. liegt das Übergangsdipolmoment dieser Ringschwingung parallel zur langen Molekülachse. Entsprechendes gilt auch für die Bande bei 1562  $\text{cm}^{-1}$ . Da diese Schwingungsmodi an der Oberfläche nicht messbar angeregt werden können, kann davon ausgegangen werden, dass die Bipyridingruppe des Moleküls der Länge nach parallel zur Elektrodenoberfläche orientiert ist. Dies entspricht auch den aus den STM-Aufnahmen gewonnenen Annahmen.



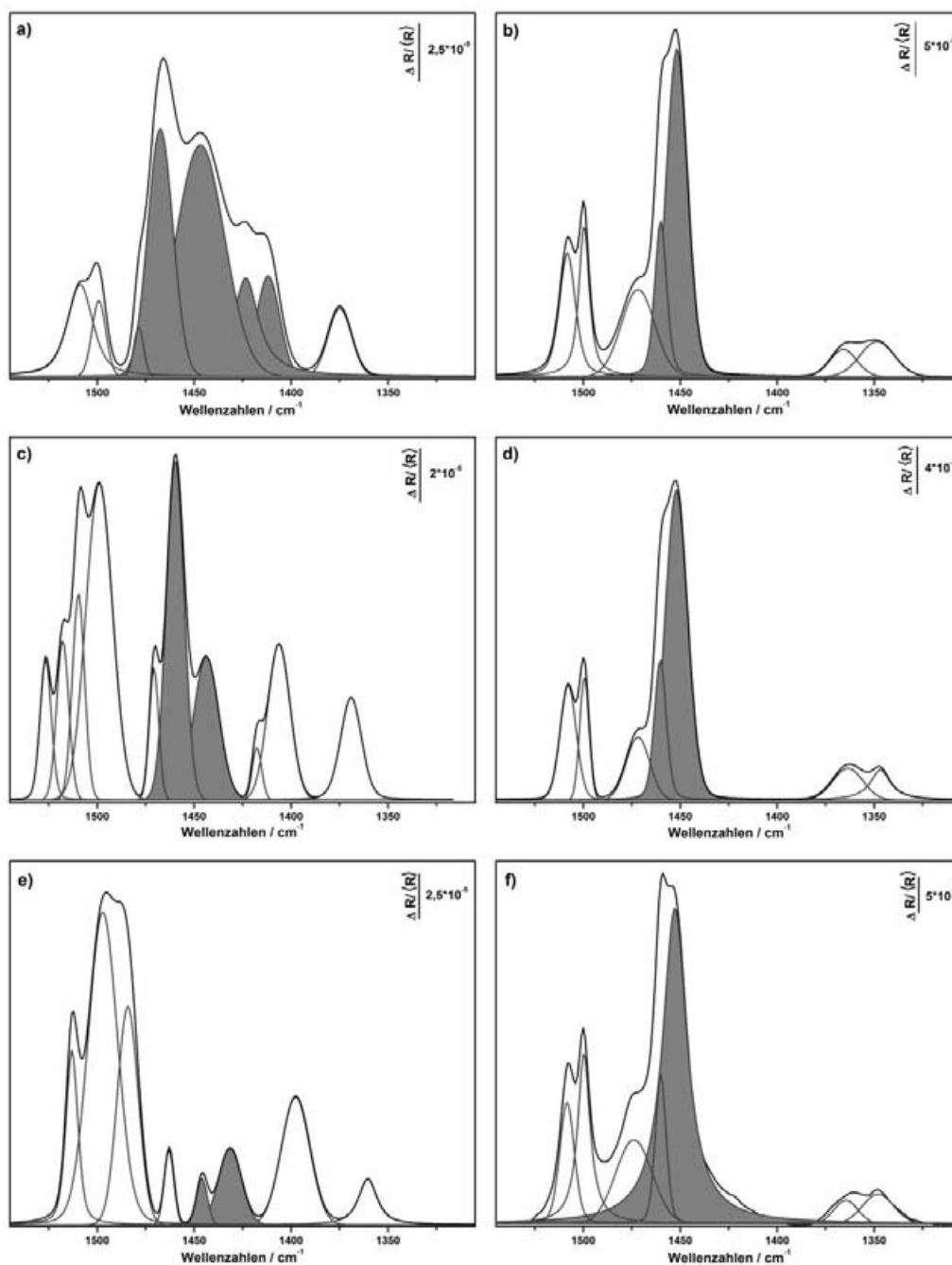
**Abb. 7.3:** IRRA-Spektren des DBVs im Frequenzbereich der Ringschwingungen des Bipyridinteils. Das obere Spektrum zeigt die berechneten Absorptionsbanden bei vollkommen senkrechter Ausrichtung aller Übergangsdipolmomente zur Oberfläche. In grau darunter sind die aus *s*- und *p*-Spektren erhaltenen experimentellen IRRA-Spektren der (1) Kavitäten-, (2) Dimer- und (3) Streifen-Phase dargestellt.

Weiterhin ist in den Reflektionsspektren zu beobachten, dass der Signalsatz zentriert um  $1500\text{ cm}^{-1}$  mit abnehmendem Adsorptionspotential an Intensität gewinnt und die Signale um  $1450\text{ cm}^{-1}$  signifikant an Intensität verlieren. Da im freien Molekül der zur Absorptionsbande bei  $1508\text{ cm}^{-1}$  gehörige Schwingungsmodus ebenso wie der der Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  parallel zur langen Molekülachse gerichtet ist, muss davon ausgegangen werden, dass dieser ebenfalls nicht detektierbar sein wird. Daher kann die Bande im experimentell erhaltenen Spektrum bei  $1500\text{ cm}^{-1}$  durch die Reduktion des  $\text{DBV}^{2+}$  und Bildung des *CT*-Dimers, bzw. *CT*-Polymers, an der Oberfläche erklärt werden. Dabei gilt: je größer der *Charge-Transfer*-Komplex, umso höher ist die messbare Absorptionsintensität. Eine geringe, aber messbare Intensität dieser Bande ist auch im Fall der Kavitations-Phase zu beobachten. Hier spielen die Wechselwirkungen des Dikations mit der Elektrodenoberfläche eine Rolle. Insbesondere gut polarisierbare Moleküle treten an der Oberfläche mit dem dort herrschenden elektrostatischen Feld in Wechselwirkung, wodurch die Verteilung der Elektronendichte im Molekül derart gestört wird, dass ein Dipol in Richtung des elektrostatischen Felds induziert wird. So können auch im freien Molekül nicht vorhandene Dipole oder auch eigentlich IR inaktive, symmetrische Schwingungen an der Oberfläche angeregt werden.<sup>[161]</sup> Damit ist es auch möglich, in gewissem Maße die allgemein geltenden Oberflächenauswahlregeln außer Kraft zu setzen. Der induzierte Dipol kann mit Schwingungsmodi im Molekül koppeln, ähnlich der elektronisch-vibronischen Kopplung in *CT*-Komplexen.  $A_g$ -Modi und parallel zur Oberfläche orientierte Schwingungen können somit ebenfalls angeregt werden.<sup>[162, 163]</sup> Dies könnte bedingt durch die gute Polarisierbarkeit des  $\pi$ -Elektronensystems hier der Fall sein, obwohl der Effekt durch die Gegenwart der Chloridschicht zwischen Elektrode und Viologenlage gedämpft werden dürfte. Durch Wechselwirkung mit dem elektrostatischen Feld wird im isolierten  $\text{DBV}^{2+}$ -Molekül an der Oberfläche dieselbe Ringschwingung angeregt wie im *CT*-Komplex mit weiteren *DBV*-Molekülen, nur ist diese viel schwächer als im *CT*-Komplex. Zur Orientierungsberechnung kann die *CT*-Bande daher nicht verwendet werden, da die Intensität der Absorption vom Redoxzustand und nicht allein von der Orientierung zur Oberfläche abhängig ist. Desweiteren ist der Redoxzustand bei Aufnahme der Transmissionsspektren nicht beeinflussbar, so dass nur Spektren vom  $\text{DBV}^{2+}(\text{aq})$  aufgenommen werden konnten. Daher muss zur Berechnung der Orientierung auf eine Bande zurückgegriffen werden, die zum einen sensitiv gegenüber der Orientierungsänderung des Moleküls an der Oberfläche ist, zum anderen aber nicht vom Redoxzustand des Moleküls beeinflusst wird. Diese Anforderungen erfüllt die Ringschwingung um  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Diese wurde u. a. von Arihara et al. einem der  $B_{2u}$ -Schwingungsmoden im Heptylviologen zugeordnet und zeigte sich in ihrer Frequenz unabhängig davon, ob das Molekül in Lösung oder

an der Elektrodenoberfläche adsorbiert vorliegt.<sup>[74]</sup> Sie gehört nicht zu den spezifischen Banden der Radikalkationen-Spezies, die in zahlreichen IR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung als Indikatoren für die Reduktion des Viologens dienen.<sup>[72, 144]</sup> Somit kann die Annahme gemacht werden, dass die Änderungen der Eigenschaften dieses Schwingungsmodus bei der Adsorption des Moleküls an der Elektrodenoberfläche im Vergleich zur in Lösung befindlichen Spezies und bei Reduktion vernachlässigbar sind. Das Übergangsdipolmoment dieses Schwingungsmodus liegt, wie in Abbildung 7.4 gezeigt, in der jeweiligen Ringebene der Bipyridingruppe und ist senkrecht zur langen Molekülachse gerichtet. Der Intensitätsverlust mit abnehmendem Potential in diesem Frequenzbereich lässt sich dann direkt auf die Orientierungsänderung der Ringebenen zurückführen.



**Abb. 7.4:** Schematische Darstellung des Dikations und des Radikalkations nach DFT basierter Strukturoptimierung<sup>[79]</sup> und die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der wichtigsten IR-Banden



**Abb. 7.5:** Bandenentfaltung für die experimentellen und die berechneten IRRA-Spektren von DBV an der Chlorid bedeckten Cu(100)-Oberfläche in der Region der Ringschwingungen des Bipyridins. Kavitanen-Phase: a) exp. und b) berechnet; Dimer-Phase: c) exp. und d) berechnet; Streifen-Phase: e) exp. und f) berechnet. Die grau unterlegten Banden wurden zur Winkelberechnung herangezogen. *s*- und *p*-Spektren je 5000 Scans pro Spektrum

In Abbildung 7.5 sind die experimentell erhaltenen (linke Seite) und die aus den optischen Konstanten berechneten Reflektionsspektren (rechte Seite) für jede der drei Phasen aufgeführt. Im interessierenden Frequenzbereich wurde eine Bandenanpassung durchgeführt. Der Signalsatz um  $1450\text{ cm}^{-1}$  spaltet sich in drei einzelne Banden auf. Die hochfrequenter Banden von diesen wird der  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung zugeordnet, die zum Hauptsignal beitragenden beiden Banden hingegen der Ringschwingung mit dem Übergangsdipolmoment senkrecht zur langen Molekülachse. Die korrespondierenden Banden in den experimentellen Spektren zeigen ebenfalls eine Aufspaltung in drei einzelne Signale, wobei die Kavitanten-Phase eine Ausnahme bildet. Hier sind die Signale breiter als in den anderen beiden Phasen. Zudem gelingt die Bandenanpassung hier besser, wenn anstatt der drei fünf Signale angenommen werden. Auch in den experimentellen Spektren wird die Bande mit der höchsten Wellenzahl  $\delta(\text{CH}_2)$  zugeordnet. Das Maximum des Signalsatzes verschiebt sich mit zunehmend negativem Potential zu kleineren Wellenzahlen. Integration der relevanten Bandenintensitäten erlaubt die Berechnung des jeweiligen Winkels des Übergangsdipolmoments zur Oberflächennormalen nach Gleichung 3.40 in Kapitel 3.2.6. Die Ergebnisse der Berechnung sind tabellarisch dargestellt.

**Tabelle 7.3:** Berechnung der Bipyridin Orientierung im DBV

Phase	$\int I_{exp} d\tilde{\nu}$	$3 \int I_{ber} d\tilde{\nu}$	$\theta / ^\circ$
Kavitanten	$6,604 \cdot 10^{-3}$	$7,43 \cdot 10^{-3}$	19,5
Dimer-	$2,662 \cdot 10^{-3}$	$5,97 \cdot 10^{-3}$	48,1
Streifen-	$1,114 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	74,6

Aus der Bandenintegration ergibt sich, dass das Verhältnis der experimentellen Bandenintensität zur berechneten von der Kavitanten-Phase über die Dimere hin zur Streifen-Phase deutlich abnimmt. Während die Absorption in der Kavitanten-Phase noch eine vergleichbare Intensität zum berechneten Spektrum aufweist, ist die Absorptionsstärke im Fall der Streifen-Phase um eine Größenordnung kleiner als im berechneten Spektrum. Dementsprechend ergibt sich für die berechneten mittleren Winkel der Pyridinringebenen in der Kavitanten-Phase ein relativ kleiner Winkel zur Oberflächennormalen, während die Ringebenen in der Streifen-Phase eher flach zur Oberfläche hin ausgerichtet sind und somit einen relativ großen Winkel mit der Oberflächennormalen bilden.

**Tabelle 7.2:** Absorptionsbanden von DBV in Lösung und adsorbiert an der chloridmodifizierten Cu(100)-Elektrode im Vergleich mit Literaturdaten

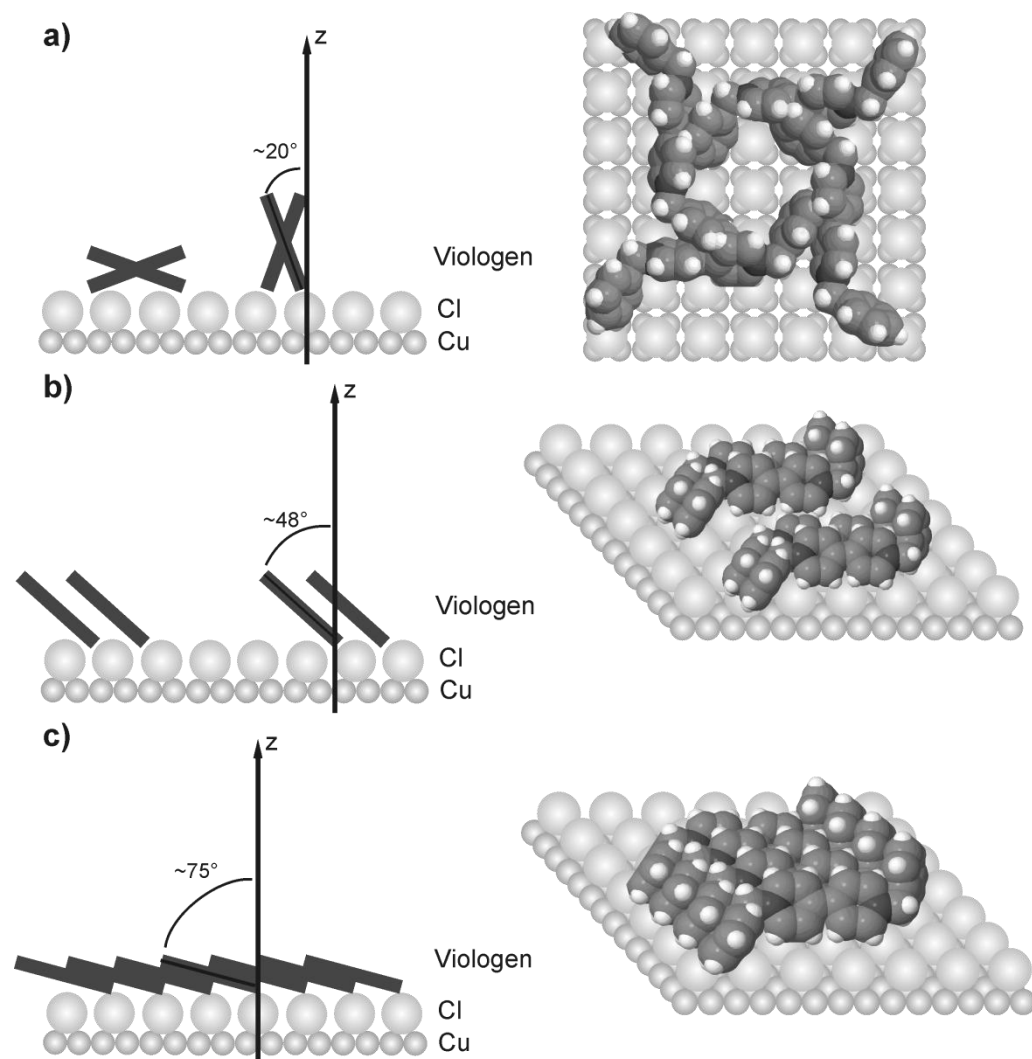
$\nu / \text{cm}^{-1}$						
Transmissionsmodus		Reflektionsmodus		Literatur	Zuordnung der Schwingungsgruppe	Orientierung des Übergangsdipolmoments
DBV(aq)	Kavitanden	Dimer	Streifen			
3130 (m)		nicht beobachtet		3119 <sup>a</sup>	$\nu(\text{C-H})$ -Pyridin	<i>in-plane</i>
3106 (sh)		nicht beobachtet		3087 <sup>b</sup>	$\nu(\text{C-H})$ -Phenyl	<i>in-plane</i>
3067 (m)		nicht beobachtet		3053 <sup>a</sup>	$\nu(\text{C-H})$ -Pyridin	<i>in-plane</i>
3059 (sh)		nicht beobachtet		3062 <sup>b</sup>	$\nu(\text{C-H})$ -Phenyl	<i>in-plane</i>
3017 (w)		nicht beobachtet		3028 <sup>b</sup>	$\nu(\text{C-H})$ -Phenyl	<i>in-plane</i>
2924 (m)		nicht beobachtet		2926 <sup>a</sup>	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	in $\text{CH}_2$ -Ebene
2851 (m)		nicht beobachtet		2854 <sup>a</sup>	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	in $\text{CH}_2$ -Ebene
1643 (s)				1640 <sup>a</sup>	$\nu(\text{C-N})$ , $\nu(\text{C-C})$	parallel zur langen Molekülachse
1562 (m)				1561 <sup>a</sup>	$\nu(\text{C-C-N})$ , $\delta(\text{H-C-C})$	parallel zur langen Molekülachse
		1526 (w)				
		1518 (sh)	1513 (m)	1509 <sup>a</sup>	elektronisch-vibronische Kopplung	senkrecht zur Ringebene
		1510 (m)				
1508 (m)	1509 (m)			1508 <sup>a</sup>	$\nu(\text{C-C})$ , $\nu(\text{C-N})$ , $\delta(\text{H-C-C})$ , $\delta(\text{H-C-N})$	parallel zur langen Molekülachse
1499 (m)	1499 (m)	1499 (s)	1496 (s)			
			1484 (m)			
1460 (sh)	1478 (w)	1470 (w)	1463 (w)	1468 <sup>a</sup>	$\delta(\text{CH}_2)$ <sup>b</sup>	
	1468 (s)	1460 (s)				
1451 (s)	1447 (s)	1444 (m)	1446 (w)	1447 <sup>a</sup>	$\nu(\text{C-C-C})$ <sup>c</sup>	senkrecht zur langen Molekülachse
	1423 (m)		1431 (w)			
	1411 (m)					
		1406 (m)	1398 (m)			
1348 (w)	1375 (m)	1369 (m)	1360 (w)	1347 <sup>a</sup>	$\nu(\text{C-N-N})$ , $\delta(\text{H-C-C})$ <sup>c</sup>	senkrecht zur langen Molekülachse

s - strong, m - medium, w - weak, sh – shoulder; <sup>a</sup> aus Referenz [74], <sup>b</sup> aus Referenz [95], <sup>c</sup> aus Referenz [139]



### 7.1.2 Modell der DBV-Phasen an der Cu(100)-Oberfläche

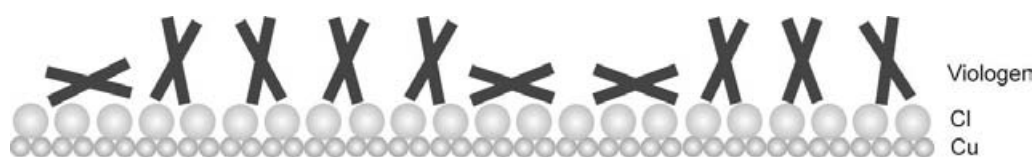
Abbildung 7.4 illustriert neben den charakteristischen Schwingungsmodi auch die auf DFT Rechnungen basierte optimierte Struktur des  $\text{DBV}^{2+}$  und  $\text{DBV}^{+\bullet}$  in der Gasphase.<sup>[79]</sup> Im Dikation sind die  $\pi$ -Elektronensysteme der Pyridinringe voneinander separiert. Sie bilden im freien Molekül einen dihedralen Winkel  $\Theta$  von ca.  $40,1^\circ$  zueinander. Wird das Molekül von der Seite in Richtung der langen Molekülachse betrachtet und werden die Benzylgruppen außer Betracht gelassen, erscheint die Bipyridingruppe in X-Form. Wird dieses nun auf die Oberfläche gebracht, gibt es grundsätzlich zwei mögliche Orientierungen der Gruppe. Sie können mit einem „flach liegenden“ oder „aufrecht stehenden“ X beschrieben werden (Abb. 7.6 a)). Der theoretische mittlere Winkel der Ringebenen zur Oberflächennormalen ergibt sich für diese beiden Adsorptionsgeometrien zu jeweils dem halben Winkel der Ringebenen zueinander, der zu bzw. von der Oberfläche weg gerichtet ist. Im Fall des „aufgerichteten“ X ist dies der oben schon beschriebene dihedrale Winkel von  $40^\circ$ , was einem Winkel zur Oberflächennormalen von  $20^\circ$  entsprechen würde (Abb. 7.6 a)). Im Gegensatz zur „flach liegenden“ Einheit mit einem theoretischen Winkel in Bezug auf die Oberflächennormale von  $70^\circ$  entspricht das Modell der „aufrecht stehenden“ Bipyridineinheit den im Experiment erhaltenen Ergebnissen mit  $19,5^\circ$ . Das aus STM-Daten schon bekannte Strukturmodell, die aus vier  $\text{DBV}^{2+}$ -Einheiten bestehende Kavität, kann nun mit der bekannten Orientierung der Bipyridineinheit vervollständigt werden, was im Hartkugelmodell in Abbildung 7.6 a) angedeutet ist. Dabei basiert die hier dargestellte Orientierung der Benzylgruppe lediglich auf simplen geometrischen Überlegungen zur Strukturoptimierung und Minimierung der abstoßenden Wechselwirkungen in der kavitären Einheit. Auf Grund des aus der Bandenanpassung resultierenden Signalsatzes muss allerdings davon ausgegangen werden, dass die beschriebene Geometrie nicht in der gesamten Monolage zu finden ist. So ist zum einen auffällig, dass der relevante Signalsatz aus zwei Bandendoublets besteht. Dabei ist das intensitätsschwächere Bandenpaar zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. In diesem Bereich sind im berechneten Spektrum keine Absorptionsbanden zu finden. Daher werden diese Signale ebenfalls der betrachteten Ringschwingung (theoretisch um  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) zugeschrieben. In diesem Fall bedeutet die Aufspaltung des Absorptionssignals in zwei Signalsätze, dass innerhalb der Monolage zwei grundsätzlich unterschiedliche Adsorptionsgeometrien vorliegen müssen, wobei die intensitätsstärkeren Banden Signale der überwiegenden Geometrie sind. Anzunehmen ist, dass ein Verschieben zu niedrigeren Wellenzahlen durch eine stärkere Wechselwirkung des Substrats mit dem Adsorbat hervorgerufen werden kann.



**Abb. 7.6:** Modell der drei DBV Phasen a) Kavitanen-, b) Dimer- und c) Streifen-Phase. Links: schematisch der mittlere Winkel der Bipyridinringebenen in Bezug auf die Oberflächennormale  $n$ . Rechts: sphärisches Hartkugelmodell der Oberfläche und der darauf adsorbierten DBV-Monolage

Dies ist der Fall, wenn sich die Bipyridin-Gruppe nicht „aufrecht“ sondern als „liegendes“ X auf der Oberfläche anordnet. Die positiv teilgeladenen Stickstoffatome befinden sich im Mittel näher an der negativ geladenen Chloridlage. Das Intensitätsverhältnis der Signalsätze für die beiden Adsorptionsgeometrien beträgt etwa 3:1. Etwa  $\frac{1}{4}$  der Monolage liegt daher entweder in kleinen Domänen, oder aber als eine Art punktuelle Defektstelle in der Monolage als „liegendes“ X vor, während der dominierende Teil mit einem „aufrecht stehenden“ X zu beschreiben ist. Im Vergleich zu den berechneten Spektren, aber auch zum experimentellen Spektrum der

Dimer-Phase, ist auffällig, dass die Signale der Kavitanen-Phase eine höhere Halbwertsbreite aufweisen. Das intensivste Signal der Kavitanen-Phase hat eine Halbwertsbreite von  $29,5\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich dazu beträgt die Halbwertsbreite der entsprechenden Bande im berechneten Spektrum mit  $13,0\text{ cm}^{-1}$  weniger als die Hälfte, die intensivste Bande der Dimer-Phase weist sogar nur einen Wert von  $10,7\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies spricht für eine relativ hohe Unordnung bei der Orientierung der Ringebenen innerhalb der Kavitanen-Phase. Dementsprechend liegen nicht nur zwei grundsätzliche Adsorptionsgeometrien vor, sondern auch innerhalb dieser ist die Orientierung und damit die Wechselwirkung mit dem Substrat nicht einheitlich. Einen schematischen Querschnitt durch die Monolage der Kavitanen-Struktur zeigt Abbildung 7.7. Die geringere Ordnung kann unter anderem auch auf den geringen Bedeckungsgrad von 0,0375 ML bzgl.  $\text{Cu}^{[18]}$  im Vergleich z. B. zur Streifen-Phase zurückgeführt werden, wodurch dem einzelnen Molekül mehr Platz an der Oberfläche zur Verfügung steht. Weiterhin liegen zwischen den Bipyridingruppen der einzelnen Moleküle keine Wechselwirkungen vor, wie z. B. in der Dimer-Phase, so dass sich diese nicht gegenseitig beeinflussen können und eine größere Möglichkeit der Variation besteht. Auf Grund dessen kann der oben berechnete Winkel von  $20^\circ$  zur Oberflächennormalen nur als Richtwert angenommen werden.



**Abb. 7.7:** Schematische Darstellung der Orientierungen der Bipyridingruppe innerhalb der  $\text{DBV}^{2+}$ -Monolage.

Wird dem  $\text{DBV}^{2+}$  durch Reduktion ein Elektron zugeführt, entsteht das Radikalkation, zu dessen Stabilisierung das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem auf beide Pyridineinheiten erweitert wird. Dies führt dazu, dass sich die Ringebenen nahezu parallel zueinander anordnen und sich ein dihedraler Winkel von nur etwa  $5,4^\circ$  einstellt. Diese Konformation ermöglicht sowohl in Lösung, als auch an der Oberfläche die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung unter den DBV-Molekülen und eine parallele Anordnung der Bipyridineinheiten. Allerdings liegen die Ringsysteme benachbarter Moleküle nicht ideal *face-to-face* zueinander, sondern in leicht gestaffelter Anordnung. Ein Versatz entlang der langen Molekülachse zwischen benachbarten Radikalkationen im adsorbierten Zustand konnte nicht nur beim Dibenzylviologen sondern auch bei Bipyridinderivaten mittels STM festgestellt werden.<sup>[79, 168]</sup> Ebenso zeigten Kristallstrukturanalysen der Radikalkationen des Dimethyl- und Diphenylviologens zueinander leicht verschobene Ringsysteme benachbarter Moleküle.<sup>[169, 170]</sup>

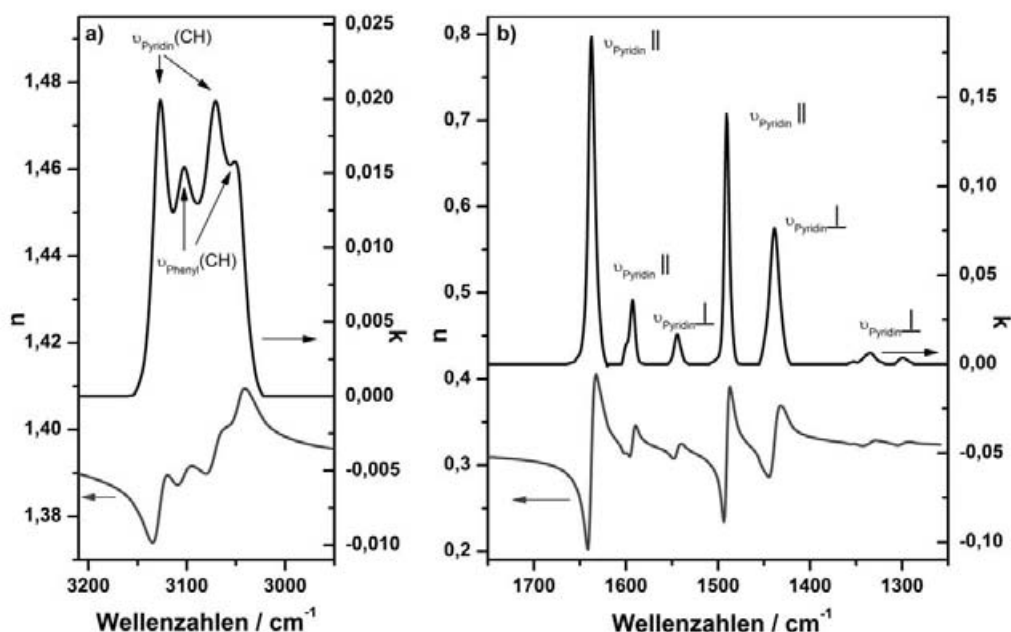
Dies wurde zum einen auf sterische Wechselwirkungen der Substituenten, zum anderen aber auch auf die Optimierung des Gleichgewichts von vollständig besetzten, sich abstoßenden  $\pi$ -Orbitalen und einfach besetzten, sich anziehenden  $\pi^*$ -Orbitalen zurückgeführt.<sup>[149]</sup> Der Abstand der Viologene im jeweiligen Einkristall (3,29 -3,5 Å)<sup>[169, 170]</sup> entspricht etwa dem des Cl-Cl-Abstandes von 3,62 Å<sup>[18]</sup> auf der Cu(100)-Oberfläche. Bei der Adsorption auf der chloridmodifizierten Cu(100)-Elektrode wird dieser Abstand entsprechend etwas erweitert. Dies gilt für die Streifen-Phase genauso wie für die metastabile Dimer-Phase. Die Orientierung der Ringebenen in der Dimer-Phase ist von der in der Streifen-Phase zu unterscheiden. Während der Winkel in der Dimer-Phase zur Oberflächennormalen 48,1° beträgt, wächst dieser in der Streifen-Phase auf 74,6° an. Je größer der CT-Komplex an der Oberfläche wird und je negativer das Elektrodenpotential ist, umso flacher ordnen sich die Pyridineinheiten an der Oberfläche an, wobei diese zwangsläufig etwas mehr gegeneinander verschoben vorliegen. Eine schuppenartige Struktur bildet sich aus. Die insgesamt stärker negativ geladene Elektrodenoberfläche hat, je negativer das Potential gewählt wird, eine größere anziehende Wirkung auf das positiv geladene Adsorbat. In der Kavitäten-Phase liegt durch den kleinen Winkel der Bipyridineinheiten zur Oberflächennormalen ein relativ großer Abstand der positiv teilgeladenen Stickstoffatome zur Elektrodenoberfläche vor. Dieser nimmt in der gestaffelten Form innerhalb der Dimer-Phase und zu guter letzt auch in der Streifen-Phase bei noch flacherer Orientierung der Ringebenen deutlich ab.

## 7.2 Diphenylviologen

Ebenso wie bei DBV lässt sich das Absorptionsspektrum des DPVs grundsätzlich in zwei Bereiche einteilen. Der Bereich der CH-Streckschwingungen beschränkt sich hier auf die Schwingungen der an die Phenyl- und Pyridinringe gebundenen Wasserstoffatome zwischen 3200 cm<sup>-1</sup> und 3000 cm<sup>-1</sup>. Auch der Bereich der Ringschwingungen des Bipyridins (1700 – 1250 cm<sup>-1</sup>) gestaltet sich auf Grund der fehlenden Methylengruppe im Vergleich zum DBV einfacher. Abbildung 7.8 zeigt die Auftragung der aus dem Transmissionsspektrum gewonnenen optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

Die Signale im Bereich von 1700 cm<sup>-1</sup> und 1250 cm<sup>-1</sup> lassen sich den unterschiedlich gerichteten Schwingungen innerhalb der Bipyridingruppe zuordnen. Das intensitätsstärkste Signal ist wie im Fall des DBVs bei 1637 cm<sup>-1</sup> zu finden. Das Übergangsdipolmoment liegt ebenso parallel zur langen Molekülachse. Die folgenden drei Absorptionsbanden in Richtung niedrigerer Frequenzen sind hingegen eher mit

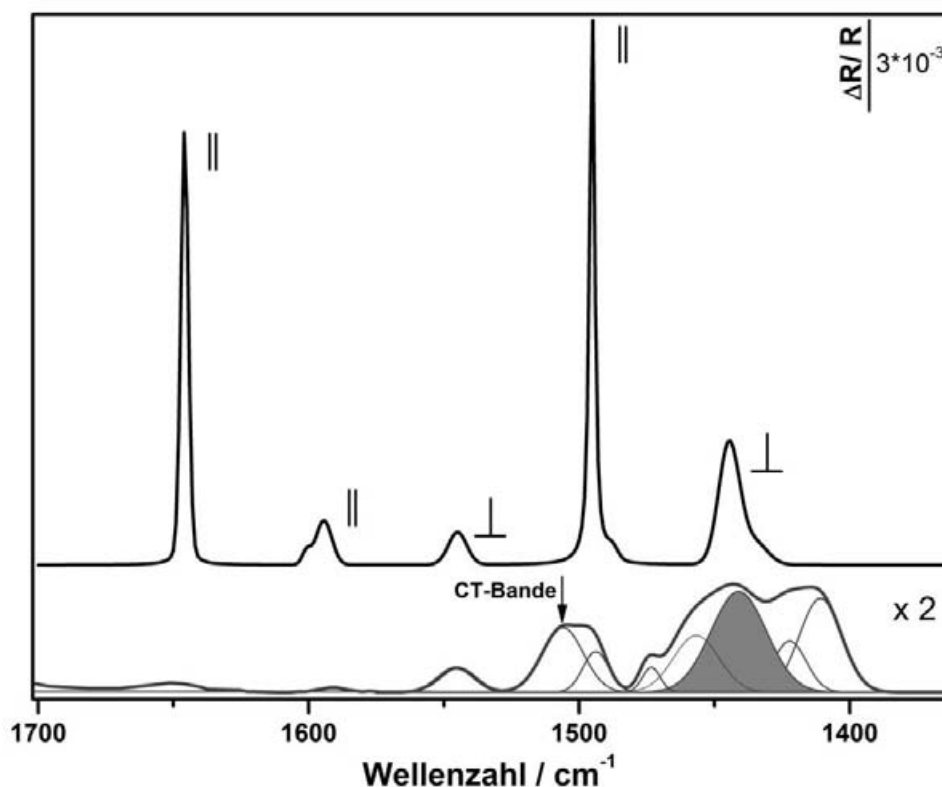
Absorptionssignalen des unsubstituierten 4,4'-Bipyridins zu vergleichen (siehe Tabelle 7.5). Banden bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  und  $1491\text{ cm}^{-1}$  sind weder für das Dibenzylviologen noch für Alkylviologene bekannt. Im 4,4'-Bipyridin hingegen sind entsprechende Banden bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  und  $1479\text{ cm}^{-1}$  Schwingungsmodi mit Beteiligung der C-N-C-Streckschwingung sowie der C-C-H-Deformationschwingung, bzw. der C-C-C-Streckschwingung zugeordnet, deren Übergangsdipolmomente jeweils entlang der langen Molekülachse gerichtet sind.<sup>[139]</sup>



**Abb. 7.8:** Brechungsindex  $n$  (unterer Graph in a) und b)) und Absorptionskoeffizient  $k$  (jeweils oberer Graph) des DPVs in den Frequenzbereichen der a) C-H-Streckschwingungen und b) C-C(-N)-Ringschwingungen im Bipyridin. LM = D<sub>2</sub>O,  $c = 0,0265\text{ mol/l}$ ,  $d = 30,67\text{ }\mu\text{m}$

Der Bande bei  $1545\text{ cm}^{-1}$  lässt sich sowohl das Signal aus dem Alkylviologen-Spektrum von Arihara et al. bei  $1561\text{ cm}^{-1}$  mit einem Übergangsdipolmoment entlang der langen Molekülachse, als auch ein Signal aus dem 4,4'-Bipyridinspektrum bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  mit einem Übergangsdipolmoment senkrecht zur Molekülachse zuordnen. Wie im folgenden Reflektionsspektrum zu sehen ist (Abb. 7.9), sind die Signale der parallel zur Molekülachse liegenden Schwingungen nicht detektierbar. Da sowohl die Bande bei  $1637\text{ cm}^{-1}$  als auch die Banden bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  und  $1491\text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum nicht auftreten, liegen auch in der von DPV gebildeten Phase die Moleküle mit der langen Achse parallel zur Elektrodenoberfläche. Der Schwingungsmodus mit der Frequenz von  $1545\text{ cm}^{-1}$  hingegen ist auch an der Oberfläche in der Monolage anregbar. Somit ist dieser eher mit dem

Schwingungsmodus im 4,4'-Bipyridin unter Beteiligung der C-N-C- und C-C-Streckschwingungen vergleichbar. Weitere Schwingungsmodi mit dem Übergangsdipolmoment senkrecht zur langen Molekülachse liegen wie im DBV, Alkylviologen und 4,4'-Bipyridin bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  und  $1335\text{ cm}^{-1}$ . Zur Orientierungsbestimmung der Molekülebene innerhalb der Monolage bietet sich auch hier die relativ intensive Bande um  $1440\text{ cm}^{-1}$  an.



**Abb. 7.9:** IRRA-Spektren des DPVs im Frequenzbereich der Ringschwingungen des Bipyridinteils. Das obere Spektrum zeigt die berechneten Absorptionsbanden bei vollkommen senkrechter Ausrichtung aller Übergangsdipolmomente zur Oberfläche. In grau darunter ist das aus *s*- und *p*-Spektren erhaltene experimentelle IRRA-Spektrum der Streifen-Phase auf Cl⁻/Cu(100) mit Bandenentfaltung der Signale. Parameter:  $\theta^\circ = 60^\circ$ , Dicke 0,2 nm, Bedeckungsgrad 0,1 ML bzgl. Cu

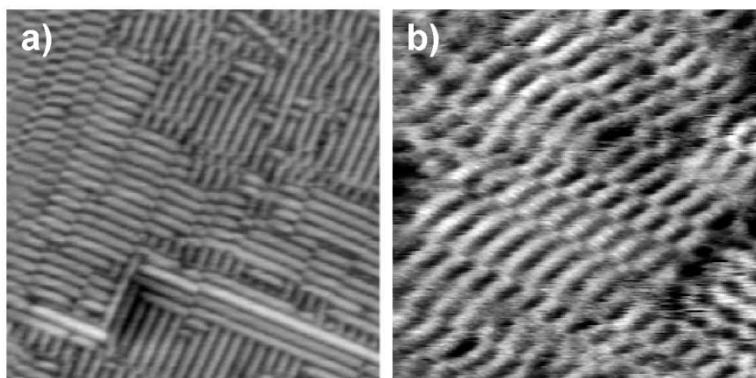
Im unteren Teil von Abbildung 7.9 ist das IRRA-Spektrum von DPV an der chloridmodifizierten Cu(100)-Elektrode dargestellt. Das Profil des Spektrums ändert sich auch bei Wechsel des präadsorbierten Halogenids nicht wesentlich; Bandenlage und relative Intensität der Banden sind vergleichbar. Die Wellenzahlen der einzelnen Banden sind im Vergleich zur Literatur in Tabelle 7.5 aufgeführt. Die Reflektionspektren wurden jeweils bei 0 mV aufgenommen, wobei im Fall von Iodid eine verringerte Konzentration an DPV im Elektrolyten verwendet wurde, um eine Viologensalzbildung zu verhindern. Im Vergleich zum berechneten Reflektions-

spektrum ist neben dem Ausbleiben der Signale der parallel zur langen Molekülachse gerichteten Schwingungsmodi und der aus der elektronisch-vibronischen Kopplung stammenden CT-Bande bei  $1505\text{ cm}^{-1}$  auffällig, dass im Bereich von  $1485\text{ cm}^{-1}$  bis  $1380\text{ cm}^{-1}$  ein breites und komplexes Signalmultiplett auftritt. Eine plausible Erklärung liefert der Ansatz von Korzeniewski et al.<sup>[161]</sup> Wie auch schon für DBV erwähnt, können Moleküle oder Molekülensembles, falls eine gute Polarisierbarkeit vorliegt, mit dem elektrostatischen Feld an der Elektrodenoberfläche wechselwirken, wodurch symmetrieverbotene oder durch die Oberflächenauswahlregel normalerweise nicht anregbare Schwingungen im IR-Spektrum zu beobachten sind. Das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem ist durch die fehlende Methylengruppe im Gegensatz zum DBV über das gesamte Molekül ausgedehnt, so dass die Polarisierbarkeit demgegenüber noch einmal gesteigert ist. Auf Grund dessen ist eine genaue Zuordnung der Banden des experimentellen Spektrums nicht ohne weiteres möglich. Dass die Banden nicht der einfachen Aufspaltung des berechneten Signals bei  $1444\text{ cm}^{-1}$  zuzuschreiben ist, ist auszuschließen, da die Gesamtintensität der entsprechenden Banden im experimentellen Spektrum die Signalintensität der berechneten Banden übertrifft. Wenn man davon ausgeht, dass sämtliche zusätzliche Signale aus der Wechselwirkung mit der Oberfläche stammen und die Ringschwingung bei  $1445\text{ cm}^{-1}$  weitgehend unbeeinflusst bleibt, kann eine vorsichtige Abschätzung des mittleren Winkels der Ringebenen bezüglich der Oberflächennormalen erfolgen. Tabelle 7.4 listet die Integrale der experimentellen und berechneten Intensitäten sowie die daraus berechneten mittleren Winkel auf. Die erhaltenen Werte liegen zwischen den für das DBV berechneten Winkeln in der Dimer- und Streifen-Phase. Die Größe des CT-Komplexes ändert sich laut STM-Aufnahmen auf den unterschiedlich modifizierten Elektrodenoberflächen nicht wesentlich. Abbildung 7.10 zeigt zum Vergleich STM-Aufnahmen der DPV-Monolage auf chlorid- und iodidmodifizierten Oberflächen. Auf den Terrassen bilden sich gleichermaßen kurze Streifen von bis zu 10 nm Länge aus. Die Orientierung des einzelnen Moleküls in der DPV-Monolage hängt insofern nicht von der Größe des  $\pi$ -Elektronensystems ab.

**Tabelle 7.4:** Berechnung der Orientierung der Bipyridingruppe im DPV

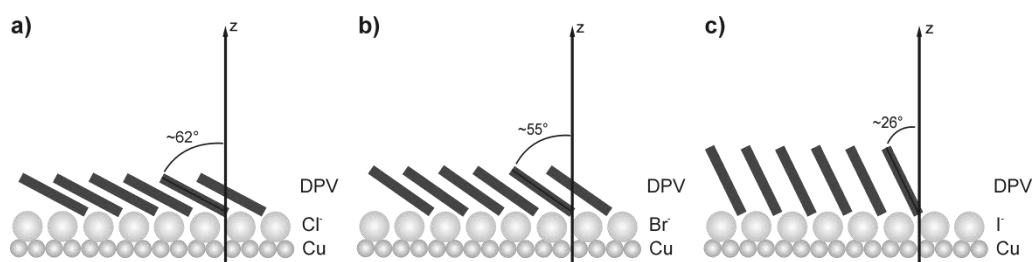
präadsorbierte Anionenspezies	$\int I_{exp}^r d\tilde{\nu}$	$3 \int I_{ber}^r d\tilde{\nu}$	$\theta / ^\circ$
Chlorid	0,051	0,235	62,23
Bromid	0,078	0,235	54,82
Iodid	0,225	0,235	26,22





**Abb. 7.10:** EC-STM-Aufnahmen der DPV-Monolage adsorbiert a) an einer chloridmodifizierten (50 x 50 nm) und b) an einer iodidmodifizierten (35 x 35 nm) Cu-Elektrodenoberfläche bei 0 mV.

Ein Faktor, der die Orientierung beeinflussen kann, ist die Teilladung und Polarisierbarkeit der Anionenlage. Bei 0 mV liegt bei Chlorid im Vergleich zu Bromid und insbesondere zu Iodid ein deutlich negativ geladenes Substrat vor, das eine relativ starke Anziehungskraft auf die positiv geladene DPV-Monolage hat. Daraus resultieren ein vergleichsweise großer Winkel zur Oberflächennormalen und ein kleiner Abstand zur Oberfläche. Die etwas geringere Elektronegativität des Bromids schlägt sich in einem etwas kleineren Winkel zur Oberflächennormalen nieder. Ein wesentlich deutlicherer Unterschied ist beim Wechsel zur iodidmodifizierten Elektrode zu erkennen. Der berechnete mittlere Winkel beträgt nur noch etwa die Hälfte des für Bromid berechneten. Durch die gute Polarisierbarkeit und die geringe Elektronegativität liegt das Iodidion zum größten Teil entladen an der Oberfläche vor. Die Anziehung und damit der Einfluss auf die Struktur der Viologenlage ist geringer als im Fall von Bromid oder Chlorid.



**Abb. 7.11:** Schematisches Modell der Orientierung der Bipyridinringebenen im Diphenylviologen an der halogenidmodifizierten Cu(100)-Elektrode bei Variation der Anionenspezies. a) Chlorid, b) Bromid, c) Iodid



**Tabelle 7.5:** Absorptionsbanden von DPV in Lösung und adsorbiert an der chloridmodifizierten Cu-Elektrode im Vergleich mit Literaturdaten

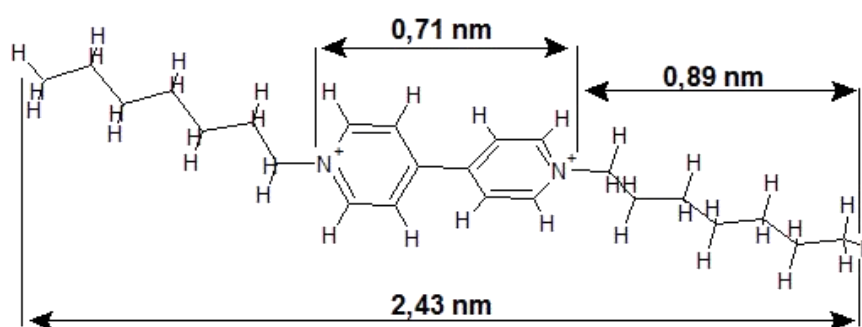
$\nu / \text{cm}^{-1}$							
Transmissionsmodus		Reflektionsmodus		(bei 0 mV)	Literatur	Zuordnung der Schwingungsgruppe	Orientierung des Übergangsdipolmoments
DPV (aq)	Chlorid (0,1 mM DPV)	Bromid (0,1 mM DPV)	Iodid (0,02 mM DPV)	Heptylviologen <sup>a</sup>	4,4'-Bipyridin <sup>b</sup>		
3127 (s)		nicht beobachtet		3119	3082	$\nu$ (C-H)-Pyridin	<i>in-plane</i>
3103 (w)		nicht beobachtet				$\nu$ (C-H)-Phenyl	<i>in-plane</i>
3071 (s)		nicht beobachtet		3053	3072	$\nu$ (C-H)-Pyridin	<i>in-plane</i>
3051 (sh)		nicht beobachtet				$\nu$ (C-H)-Phenyl	<i>in-plane</i>
1637 (s)				1640		$\nu$ (C-N), $\nu$ (C-C) <sup>a</sup>	parallel zur langen Molekülachse
1592 (w)				1562	1595	$\nu$ (C-N-C), $\delta$ (H-C-C)	parallel zur langen Molekülachse
1545 (w)	1545 (w)	1545 (w)	1547 (w)		1567	$\nu$ (C-C-N), $\nu$ (C-C) <sup>b</sup>	senkrecht zur langen Molekülachse
	1505 (m)	1507 (m)	1510 (m)	1508		elektronisch-vibronische	Senkrecht zur Ringebene
1491 (s)	1494 (w)	1494 (w)	1493 (w)		1479	$\nu$ (C-C-C) <sup>b</sup>	parallel zur langen Molekülachse
	1473 (w)	1474 (w)	1472 (w)				
	1457 (m)	1461 (m)	1463 (m)				
1440 (m)	1442 (s)	1444 (s)	1445 (s)	1447	1448	$\nu$ (C-C-C) <sup>b</sup>	senkrecht zur langen Molekülachse
	1422 (m)	1424 (m)	1424 (m)				
	1411 (s)	1412 (s)	1414 (s)				
1335 (w)				1347	1339	$\nu$ (C-N-C), $\delta$ (H-C-C)	senkrecht zur langen Molekülachse

s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

<sup>a</sup> aus Referenz [74], <sup>b</sup> aus Referenz [139] (nur zum Vergleich relevante Banden)

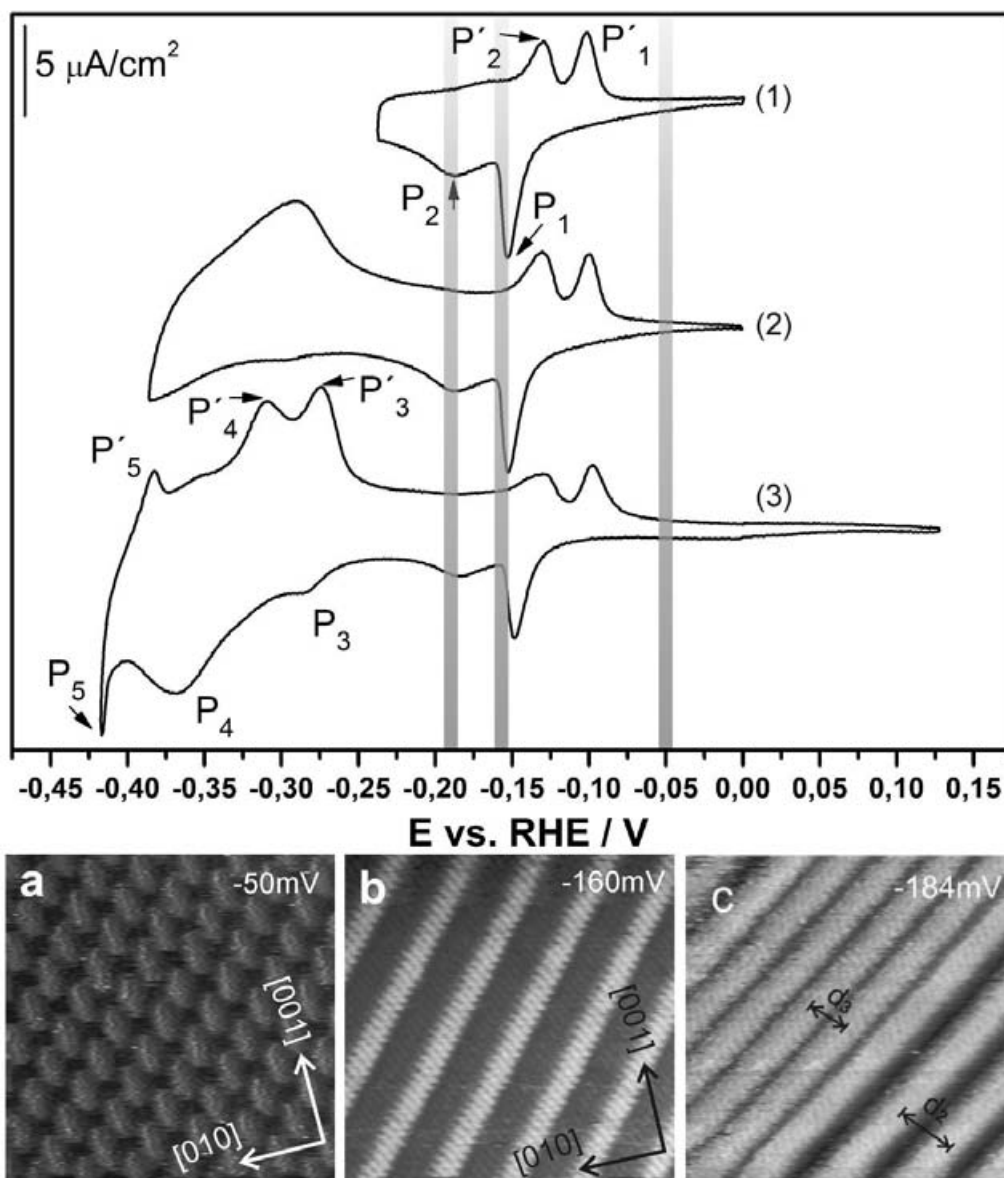
### 7.3 Diheptylviologen

Alkylviologene, speziell das 1,1'-Diheptyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid (Diheptylviologen, DHV), sind bezüglich ihrer Elektrochemie in Lösung und an Elektrodenoberflächen wie Quecksilber, Gold und HOPG bereits literaturbekannt.<sup>[15, 17, 71, 74, 171, 172]</sup> Insbesondere von Arihara et al. wurde die Elektrochemie von Heptylviologen adsorbiert auf HOPG und Gold mittels Reflektions-Absorptions-Spektroskopie untersucht und die Adsorptionsgeometrie beschrieben.<sup>[74]</sup> Das elektrochemische Verhalten an der reaktiveren Cu-Oberfläche hingegen ist bisher noch nicht untersucht worden, und soll hier im Vergleich zu den arylsubstituierten Viologenen betrachtet werden.



**Abb. 7.12:** Strukturformel des Diheptylviologens

Im Gegensatz zu DBV und DPV sind die langen Alkylketten des DHVs sehr flexibel und können an der Elektrodenoberfläche als laterale Spacer zwischen den einzelnen Moleküleinheiten fungieren. Diese erhöhte Flexibilität macht sich vor allen Dingen darin bemerkbar, dass sich im zur Verfügung stehenden Potentialfenster eine größere Strukturvielfalt zeigt. So sind im zyklischen Voltammogramm neben den Stromwellen der Einelektronenübergänge auch Stromspitzen zu beobachten, die Phasenübergängen innerhalb der Monolage zuzuordnen sind. Strukturelle Änderungen in der Monolage konnten von Jiang et al. mittels in situ EC-STM den Signalen des CVs zugeordnet werden.<sup>[20]</sup> Abbildung 7.13 zeigt drei Voltammogramme aus einer CV-Serie, bei der das kathodische Umkehrpotential schrittweise verringert wurde, so dass den auftretenden Stromwellen im kathodischen Lauf diejenigen im anodischen Lauf zugeordnet werden können. Wird das Umkehrpotential positiver als -250 mV gewählt treten zwei klar separierte Signalepaare (P1/P'1 und P2/P'2) bei jeweils -150/-100 mV und -190/-130 mV auf (Abb. 7.13 (1)).



**Abb. 7.13:** Anodische und kathodische Stromwellen im Cu(100) CV mit DHV-haltigem Elektrolyten (10 mM HCl, 0,1 mM DHVCl<sub>2</sub>) bei schrittweiser Verringerung des kathodischen Umkehrpotentials, in situ EC-STM-Aufnahmen<sup>[20]</sup> der a) dikationischen Spezies (9,3 x 9,3 nm) und der radikalkationischen Spezies in der b) Doppellagen Struktur (12,4 x 12,4 nm) und c) bei Koexistenz der Doppellagen- und der kompakten Streifen-Phase (14 x 14 nm)

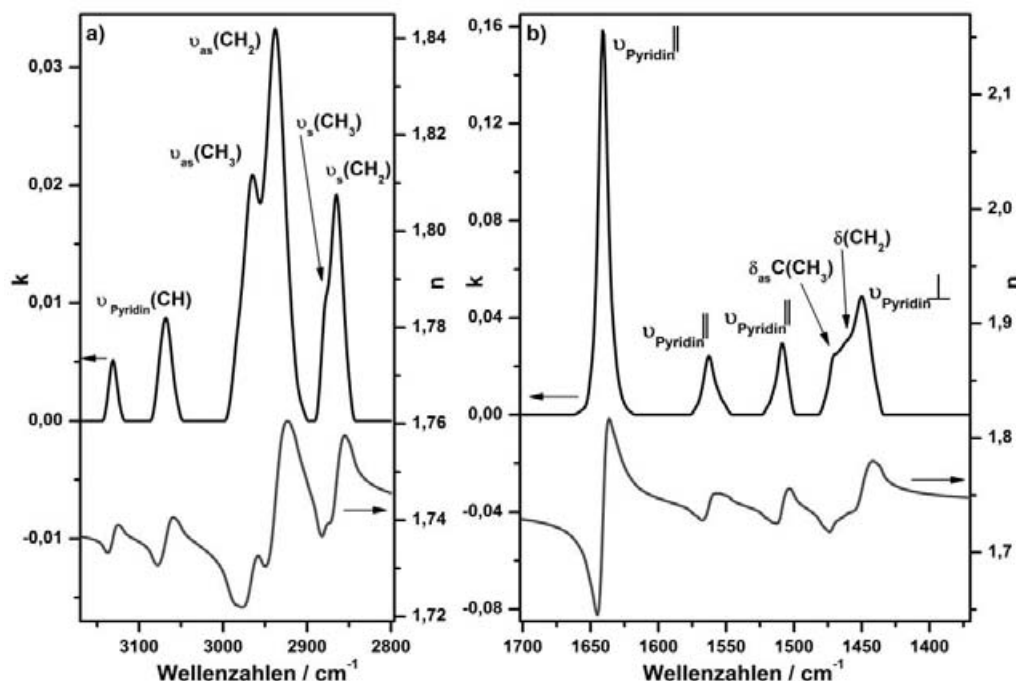
P1/P'1 ist dabei der Reduktion des DHV Dikations zum Radikalkation zuzuordnen, während P2/P'2 vermutlich einer weiteren Umorientierung der Radikalkationen Phase auf der Chloridlage geschuldet ist. Wird das Potentiallimit weiter ins Negative verschoben, erscheint eine schwache und sehr breite Stromwelle im kathodischen Lauf, während sich im anodischen Lauf ein breites, eher als Multiplett zu bezeichnendes Signal zeigt (Abb. 7.13 (2)). Bei Unterschreiten von -400 mV erscheinen sowohl ein breites Signal P4 bei -370 mV und ein relativ scharfes Signal P5 bei etwa -420 mV (Abb. 7.13 (3)). Im Rücklauf finden sich die korrespondierenden anodischen Signale, wobei das zuvor breite Signalmultiplett in zwei Stromwellen P'3 und P'4 bei jeweils -275 mV und -310 mV aufspaltet. Diese Signale werden der Chloriddesorption und Adsorption (P3/P'3) sowie der darauf gefolgten Neuordnung der  $\text{DHV}^{+\bullet}$  an der chloridfreien Cu(100)-Oberfläche (P4/P'4) zugeschrieben. Die Intensität des Signals P'5 bei -380 mV ist im Gegensatz zu den zuvor angesprochenen Signalen abhängig von der Verweilzeit bei Potentialen negativer als -425 mV. Jiang et al. stellten zudem fest, dass neben der Intensitätszunahme von P'5 nach Überschreiten dieses kritischen Potentials die ersten Signalaare (P1/P'1 und P2/P'2) in den nächsten Zyklen verschwinden. Grundsätzlich findet bei diesen Potentialen der zweite Reduktionsschritt zur neutralen Spezies  $\text{DHV}^0$  statt. Diese Spezies kann allerdings an der Oberfläche durch Komproportionierung mit dem Dikation  $\text{DHV}^{2+}$  das Viologensalz  $\text{DHV}^{+\bullet}\text{Cl}^-$  bilden, welches sich im Anschluss auf der Elektrodenoberfläche ablagern kann. Wird das Potential erhöht, überlagert die Rückbildung des Viologensalzes das Oxidationssignal der neutralen Spezies und führt somit zur Verstärkung des Signals P'5. Je länger die Verweilzeit unterhalb von -425 mV ist, umso mehr  $\text{DHV}^{+\bullet}\text{Cl}^-$  kann gebildet werden und umso intensiver wird P'5 im Rücklauf. Zudem sind sowohl die Oxidation der neutralen Spezies als auch die Rückbildung des Viologensalzes nicht vollständig reversibel: An der Oberfläche zurückbleibendes Salz sowie  $\text{DHV}^0$  scheint diese gegenüber der neuerlichen Adsorption und Reduktion von  $\text{DHV}^{2+}$  zu passivieren, so dass die Signale P1/P'1 und P2/P'2 in den darauf folgenden CVs ausbleiben.

Die auftretenden Phasen wurden mittels STM charakterisiert. Die auf der chloridfreien Cu(100)-Oberfläche gebildete Phase stellte sich als nur lokal geordnet heraus, während die Strukturen vor der Desorption des Chlorids von der Oberfläche über relativ große Bereiche hoch geordnet sind. Daher beschränken sich die Untersuchungen auf den Potentialbereich zwischen 0 mV und -250 mV. In den STM-Aufnahmen lassen sich in diesem Potentialfenster drei unterschiedliche Phasen beobachten. Vor Reduktion des Dikations findet sich an der Oberfläche eine relativ locker gepackte Struktur mit einem Bedeckungsgrad von 0,05 ML in Bezug auf Kupfer und einer ApM (*area per molecule*) von  $130 \text{ \AA}^2$ . Im Gegensatz zum

Dibenzylviologen fügen sich die Moleküle zu keinen Ensembles zusammen, sondern formen, unter Minimierung der untereinander herrschenden Wechselwirkungen, eine punktförmige Phase. Abbildung 7.13 a) zeigt eine STM-Aufnahme dieser Dikationen Phase bei -50 mV. Wird das Reduktionssignal P1 erreicht, beginnen sich auf der Oberfläche die schon bekannten Streifen zu bilden, die durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Radikalkationen ermöglicht werden. Mittels STM konnte bewiesen werden, dass die ausgebildeten streifenartigen Molekülensembles in einer Doppellage vorliegen, so dass die Oberflächenbedeckung sich auf etwa 0,09 ML bzgl. Cu erhöht. Die Streifen einer Lage weisen dabei einen relativ großen Abstand zueinander auf. Dadurch ist eine Ausbreitung der Alkylketten entlang der Oberfläche möglich. Wird das Potential weiter abgesenkt, verringert sich der mittlere Abstand der Streifen um etwa ein Drittel, wie in Abbildung 7.13 c) zu sehen ist. Hier ist gerade der Übergang zwischen beiden Streifen-Phasen zu erkennen. Die ApM verringert sich bei diesem Übergang von  $65 \text{ \AA}^2$  auf  $61 \text{ \AA}^2$ , wobei sich die Breite der Streifen selbst, die den Bipyridinkern des Moleküls repräsentieren, nicht messbar verändert. Eine dichtere Packung der Streifen kann nur mit einer Änderung der Alkylkettenkonformation einhergehen. Inwiefern diese eine Abhängigkeit vom Potential und der im STM zu beobachtenden Struktur aufweist, soll im Folgenden mittels IRRAS untersucht werden.

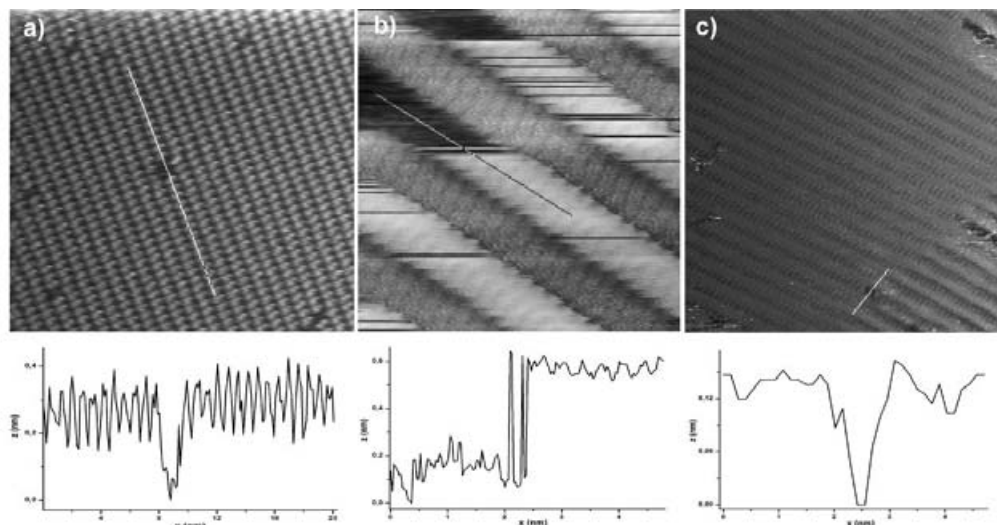
### 7.3.1 Ermittlung der optischen Konstanten

Die aus dem Transmissionsspektrum des DHVs ermittelten optischen Konstanten sind Abbildung 7.14 gegen die Wellenzahl aufgetragen. Wie auch in den vorher besprochenen Spektren teilt sich dieses Spektrum auch hier in zwei relevante Bereiche. Im CH-Streckschwingungsbereich zwischen  $3200 \text{ cm}^{-1}$  und  $2800 \text{ cm}^{-1}$  finden sich zum einen die Streckschwingungen der Wasserstoffatome der Bipyridingruppe bei  $3132 \text{ cm}^{-1}$  und  $3069 \text{ cm}^{-1}$ , zum anderen die Streckschwingungen der Methyl- und Methylengruppen der Heptylketten.



**Abb. 7.14:** Optische Konstanten des Diheptylviologens in Abhängigkeit der Wellenzahl in den relevanten Frequenzbereichen der a) CH-Streckschwingungen und der b) Ringschwingungen bzw. CH-Deformationsschwingungen. LM = D<sub>2</sub>O,  $c = 0,039$  mol/l,  $d = 30,8$   $\mu\text{m}$

Die asymmetrische und symmetrische Streckschwingung der Methylengruppe liegt jeweils bei  $2938\text{ cm}^{-1}$  und  $2866\text{ cm}^{-1}$ . An den hochfrequenten Flanken der Methylensignale sind die Banden der entsprechenden Schwingungen der Methylgruppe mit  $2965\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ) und  $2874\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ) zu beobachten. Im Frequenzbereich von  $1700\text{ cm}^{-1}$  bis  $1350\text{ cm}^{-1}$  wurden Banden der Bipyridinschwingungen mit einem Übergangsdipolmoment parallel zur langen Molekülachse bei  $1641$ ,  $1563$  und  $1508\text{ cm}^{-1}$  detektiert, wie sie auch in den Spektren des DBV zu beobachten waren. Die Bande mit  $1450\text{ cm}^{-1}$  entspricht einem Schwingungsmodus mit einem Dipolmoment senkrecht zur Molekülachse, aber in der Ebene des jeweiligen Pyridinrings. Zudem sind die Banden bei  $1471\text{ cm}^{-1}$  und  $1463\text{ cm}^{-1}$  den Deformationsschwingungen in der Alkylkette des Moleküls zuzuordnen. Aus dem mittels STM ermittelten jeweiligen Bedeckungsgrad und der Dicke der jeweiligen Viologenlage an der Elektrodenoberfläche wurden die maximal möglichen Intensitäten der Absorptionsbanden berechnet. Die Dicke der Viologenlagen konnte aus Höhenprofilen über Defektstellen in der Viologenschicht bestimmt werden, wie in Abbildung 7.15 dargestellt.



**Abb. 7.15:** EC-STM Aufnahmen und zugehöriges Höhenprofil an Defektstellen der drei DHV Phasen auf der chloridmodifizierte Cu(100)-Elektrodenoberfläche. a) Punkt-Phase bei -50 mV (28,3 nm x 28,3 nm), b) Streifen Doppellage bei -110 mV (6,6 nm x 6,6 nm), c) Streifen Monolage bei -220 mV (26,3 nm x 26 nm).

Der Bedeckungsgrad konnte ebenfalls aus den Aufnahmen berechnet werden, bzw. aus Referenz [20] entnommen werden. Dabei kann auf Grund der Höhenprofile bei der dritten Phase bei -220 mV von einer Monolage aus Streifen ausgegangen werden. Daraus ergibt sich ein Bedeckungsgrad von etwa 0,07 ML bzgl. Cu. Zur Berechnung der Spektren wurde die Bedeckung der Streifen Doppellage als 100 % angenommen und entsprechend Tabelle 7.6 die prozentuale Bedeckung der restlichen Phasen berechnet.

**Tabelle 7.6:** Strukturparameter der DHV-Phasen aus STM-Aufnahmen

Potential [mV]	Struktur	Dicke [nm] <sup>i</sup>	Bedeckungsgrad [ML bzgl. Cu]	Oberflächen- bedeckung [%]
-50	Punkt Phase	0,35	0,05 <sup>[20]</sup>	55,6
-160	Streifen Doppellage	0,45	0,09 <sup>[20]</sup>	100,0
-200	Streifen Monolage	0,15	0,07	77,8

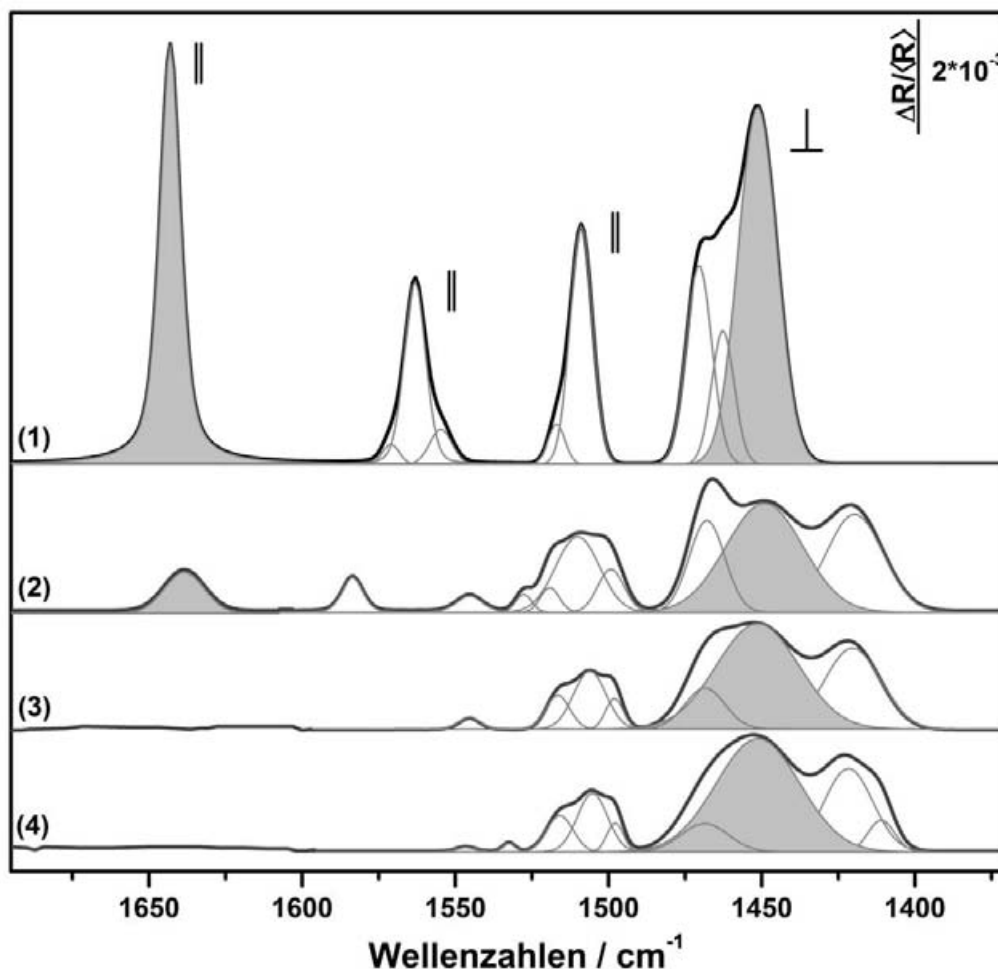
<sup>i</sup> Aus EC-STM Daten von Jiang et. al ermittelt; bisher nicht publiziert.

### 7.3.2 Bereich der Bipyridinringschwingungen

In Abbildung 7.16 wird das berechnete Spektrum der Streifen Doppellage (1) vertretend für die anderen Phasen mit den Signalen der experimentell gewonnenen Spektren im Bereich der Ringschwingungen miteinander verglichen. Das Spektrum der dikationischen Punkt Phase (Spektrum (2)) weist im Gegensatz zu den beiden Streifen-Phasen im Bereich der Ringschwingungen, deren Übergangsdipolmoment parallel zur langen Molekülachse liegt, Signale auf. War bisher bei allen Viologenspezies davon auszugehen, dass diese nahezu vollkommen parallel mit der langen Molekülachse zur Oberfläche adsorbieren, so zeigt sich hier ein unerwartetes Verhalten des DHVs. Insbesondere die Bande um  $1640\text{ cm}^{-1}$  hat im experimentellen Spektrum eine deutliche Intensität. Aber auch das Signal bei  $1584\text{ cm}^{-1}$  kann als das zu höheren Wellenzahlen hin verschobene Signal der berechneten Bande um  $1563\text{ cm}^{-1}$  interpretiert werden. Aus dem Intensitätsverhältnis ergibt sich nach Gleichung 3.40 ein mittlerer Winkel zur Oberflächennormalen von  $71,8^\circ$ . Ob nun generell ein entsprechend großer Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Molekülachse vorliegt ist fraglich. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass auf Grund der großen Fläche, die jedem Molekül zur Verfügung steht, und der geringen Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen keine vollständig einheitliche Adsorptionsgeometrie vorliegt. Dafür spricht auch eine ungefähr doppelt so große Halbwertsbreite der Bande ( $16,15\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich mit der berechneten Bande ( $8,82\text{ cm}^{-1}$ ). So weist auch die Bande um  $1450\text{ cm}^{-1}$  eine relativ große Halbwertsbreite auf. Mittels der Intensität dieser lässt sich wie zuvor auch hier der mittlere Winkel der Ringebenen zur Oberflächennormalen berechnen. Wie auch im Fall des adsorbierten Dikations des Dibenzylviologens liegt der berechnete Winkel mit  $18,6^\circ$  nahe den erwarteten  $20^\circ$ , wenn eine „aufrecht stehende“ X Position (s. Abb. 7.6) als Adsorptionsgeometrie angenommen wird.

Bei Reduktion der adsorbierten Spezies sind insbesondere Änderungen im hochfrequenten Bereich der Spektren (3) und (4) zu beobachten. Die beiden Signale, die der Schwingung entlang der Molekülachse zuzuschreiben sind, sind bei tieferen Potentialen nicht weiter zu beobachten. Durch die Bildung der Streifen-Phase und die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen werden die Moleküle endgültig in eine zur Oberfläche parallele Adsorptionsgeometrie gezwungen. Im Bereich der senkrecht zur Molekülachse ausgerichteten Ringschwingung sind keine besonders signifikanten Intensitätsänderungen auszumachen. Lediglich die Intensität der CH-Deformationsschwingung verliert beim jeweiligen Phasenübergang an Intensität.





**Abb. 7.16:** IRRA-Spektren des DHVs im Ringschwingungsbereich. Die berechneten Signalstärken sind in Spektrum (1) dargestellt, darunter befinden sich die experimentell ermittelten Spektren der Punkt Phase (2), der Streifen Doppellage (3) und der Streifen Monolage (4). In den jeweiligen Spektren ist außerdem die Bandenentfaltung der Signale dargestellt.

Beachtet man jedoch, dass sich mit Reduktion und Bildung der Streifen-Phase die Oberflächenbedeckung um fast das doppelte erhöht, so ist effektiv ein deutlicher Intensitätsverlust der Bande um  $1450\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Punkt Phase zu verzeichnen. Die Berechnung des mittleren Winkels in beiden Streifen-Phasen ergibt jeweils einen Winkel von  $37,9^\circ$  für die Streifen Doppellage und  $33,3^\circ$  für die Streifen Monolage. Die Ausrichtung der Ringebenen in den beiden Streifen-Phasen liegt in derselben Größenordnung, ist aber durchaus unerwartet in Bezug auf die Ergebnisse für das DBV und DPV. Bei den beiden arylsubstituierten Viologen wurde in der Streifen-Phase auf einer chloridmodifizierten Cu(100)-Oberfläche eine durchaus flachere Orientierung der Ringe zur Oberfläche hin vorgefunden. Fraglich ist nun, ob eine zusätzliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Arylsubstituenten in der Streifen-Phase Einfluss

auf den Adsorptionswinkel des gesamten Moleküls nehmen kann, und ob der Ersatz dieser starken Wechselwirkung durch die relativ schwache Van der Waals Wechselwirkung der Alkylketten denselben Effekt haben kann wie der Wechsel der Halogenidlage zwischen der Cu(100)-Oberfläche und der Viologenschicht. Im Fall der iodidmodifizierten Elektrode konnte ein ähnlich kleiner Winkel mit  $26,22^\circ$  festgestellt werden. Der relativ kleine Winkel hat außerdem zur Folge, dass die im DBV so gut detektierbare CT-Bande in der DHV Phase nur schlecht zu beobachten ist. Durch die relativ aufrechte Orientierung der Ringebenen hat das Übergangsdipolmoment der elektronisch-vibronischen Kopplung nur eine kleine Komponente senkrecht zur Oberflächennormalen und kann nur schlecht angeregt werden, wodurch sich die relativ geringe Intensität der Banden um  $1510\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren (3) und (4) in Abbildung 7.16 erklären lässt.

**Tabelle 7.7:** Berechnung der Orientierung der Bipyridingruppe im DHV

Phase	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	$\int I_{exp}^r d\tilde{\nu}$	$3 \int I_{ber}^r d\tilde{\nu}$	$\theta / ^\circ$
Punkt	1641	0,004	0,041	71,8
	1450	0,053	0,059	18,6
Streifen Doppellage	1450	0,061	0,098	37,9
Streifen Monolage	1450	0,067	0,096	33,3

**Tabelle 7.8:** Absorptionsbanden von DHV in Lösung und adsorbiert an der chloridmodifizierten Cu(100)-Elektrode im Vergleich mit Literaturdaten

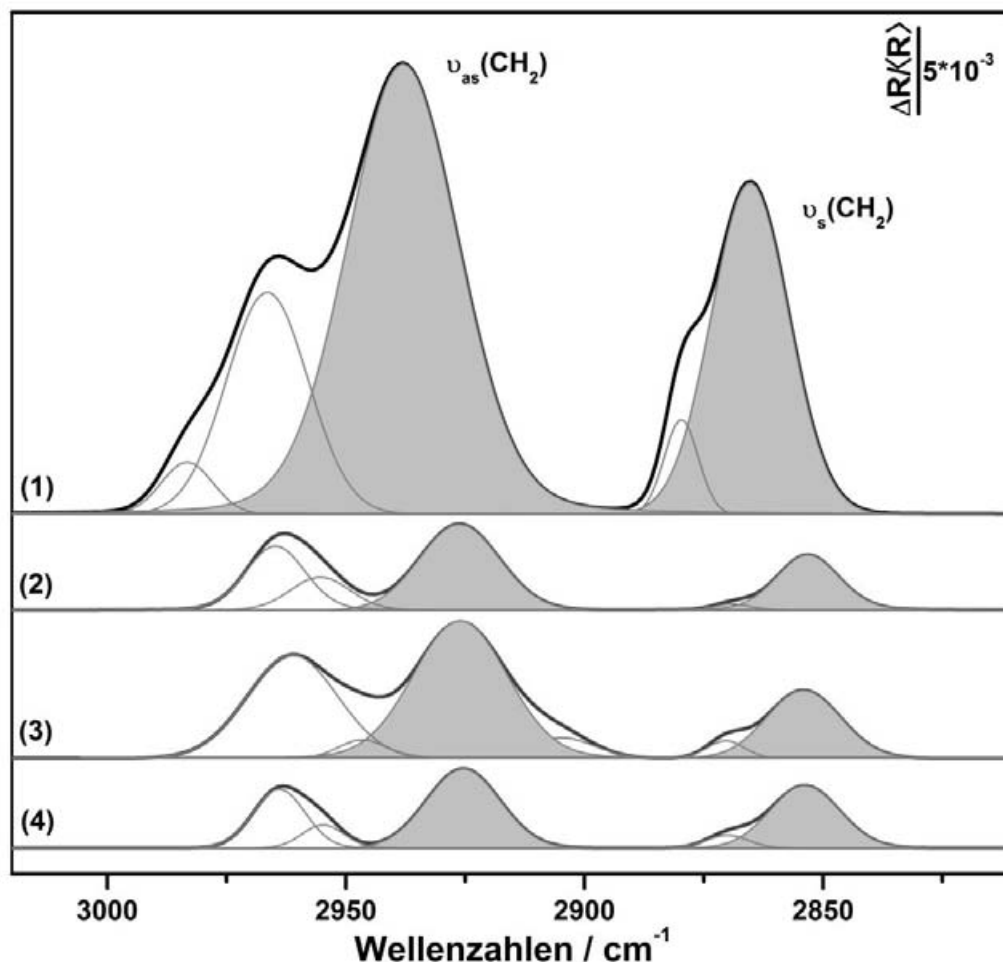
$\nu / \text{cm}^{-1}$						
Transmissionsmodus		Reflektionsmodus		Literatur <sup>a</sup>	Zuordnung der Schwingungsgruppe <sup>a</sup>	Orientierung des Übergangsdipolmoments
DHV(aq)	Punkt-Phase	Streifen Doppellage	Streifen Monolage			
3132 (w)		nicht beobachtet		3119	$\nu(\text{C-H})$ -Pyridin	<i>in-plane</i>
3069 (w)		nicht beobachtet		3053	$\nu(\text{C-H})$ -Pyridin	<i>in-plane</i>
2965 (w)	2964 (m)	2961 (m)	2964 (m)	2962	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ i.p.	
	2955 (w)	2947 (w)	2955 (w)	???	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ o.o.p.	
2938 (s)	2927 (s)	2926 (s)	2925 (s)	2926	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	in $\text{CH}_2$ -Ebene
		2904 (w)		???	(Fermi Resonanz $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_2)$ )	
2874 (sh)	2870 (sh)	2871 (sh)	2871 (sh)	???	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
2866 (s)	2853 (s)	2854 (s)	2854 (s)	2854	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	in $\text{CH}_2$ -Ebene
1641 (s)	1638 (m)			1640	$\nu(\text{C-N})$ , $\nu(\text{C-C})$	parallel zur langen Molekülachse
1563 (m)	1584 (m)			1561	$\nu(\text{C-C-N})$ , $\delta(\text{H-C-C})$	parallel zur langen Molekülachse
	1546 (w)	1545 (w)				
	1528 (sh)	1516 (sh)	1516 (sh)			
	1510 (s)	1506 (m)	1505 (m)	1509	elektronisch-vibronische Kopplung	senkrecht zur Ringebene
1508 (m)				1508	$\nu(\text{C-C})$ , $\nu(\text{C-N})$ , $\delta(\text{H-C-C})$ , $\delta(\text{H-C-N})$	parallel zur langen Molekülachse
	1499 (sh)	1498 (sh)	1498 (sh)			
1471 (w)					$\delta(\text{CH}_3)^{\text{b}}$	
1463 (m)	1468 (s)	1469 (sh)	1469 (sh)	1468	$\delta(\text{CH}_2)^{\text{b}}$	
1450 (s)	1449 (s)	1451 (s)	1451(s)	1447	$\nu(\text{C-C-C})^{\text{c}}$	senkrecht zur langen Molekülachse
	1420 (s)	1420 (s)	1422 (s)			
			1411 (sh)			

s - strong, m - medium, w - weak, sh – shoulder; <sup>a</sup> aus Referenz [74], <sup>b</sup> aus Referenz [95], <sup>c</sup> aus Referenz [139]

### 7.3.3 CH-Streckschwingungsbereich

Die ca. 0,9 nm langen Alkylketten des Diheptylviologens scheinen in der Punkt-Phase, sowie in der Streifen Doppellage als Abstandhalter zu dienen. In der dimeren Punkt Phase ist die Oberflächenbedeckung so gering, dass die Alkylketten genügend Platz an der Oberfläche vorfinden, um sich entlang dieser zu orientieren. Dabei ist auf Grund der großen Fläche, die jedem Molekül zur Verfügung steht, eine gestreckte Ausrichtung der Ketten nicht zwingend. In der Streifen Doppellage stehen den Ketten zwischen den Streifen etwa 1,6 nm zur Verfügung, was etwas unterhalb der doppelten Länge der Heptylkette bei all-*trans* Konformation liegt. Erst im Fall der Streifen Monolage liegen die Streifen der Bipyridingruppen so dicht nebeneinander, dass nicht mehr genügend Platz für die Alkylketten vorliegt und eine Konformationsänderung dieser bei Phasenumwandlung erzwungen wird. Abbildung 7.17 zeigt den Frequenzbereich der CH-Streckschwingungen der Alkylketten. Durch Bandenentfaltung des berechneten Spektrums (1) lassen sich insgesamt 5 Signale anpassen, die den Methyl- bzw. Methylengruppen zugeordnet werden können. Dabei finden sich die Absorptionsbanden der symmetrischen und der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingungen bei 2874 cm<sup>-1</sup> und 2965 cm<sup>-1</sup>. An der hochfrequenten Flanke der asymmetrischen Schwingungsbande ist desweiteren noch eine Schulter bei etwa 2983 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Die Absorptionssignale der Methylengruppen sind bei jeweils etwas niedrigeren Frequenzen zu finden,  $\nu_s(\text{CH}_2) = 2938 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{as}(\text{CH}_2) = 2866 \text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbanden der CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen dominieren das Spektrum. Wellenzahl und Gestalt der Banden tragen Informationen über Konformation, Umgebung und Dynamik der Kohlenwasserstoffketten. Mittels ihrer Intensitäten lässt sich zudem ein Rückschluss auf die mittlere Orientierung der Ketten treffen.

Im Vergleich zur berechneten maximal möglichen Intensität ist zunächst in allen drei DHV-Phasen an der Elektrodenoberfläche eine relativ geringe Intensität aller Streckschwingungen zu beobachten (Abb. 7.17). Die Bandenentfaltung ergibt eine ähnliche Aufspaltung der Signale wie im berechneten Spektrum zuvor beschrieben. Lediglich bei der Streifen Doppellage ist eine zusätzliche Schulter bei 2904 cm<sup>-1</sup> an der Bande der asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingung zu beobachten. Typisch für diese Wellenzahl ist das Signal der Kopplung der symmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingung mit Obertönen der Deformationsschwingung der Methylengruppe ( $\delta(\text{CH}_2)$ ). Entsprechende Kopplungen werden in der Literatur auch für die Methylgruppe mit den Obertönen der asymmetrischen Deformationsschwingung  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  für langkettige n-Alkane beschrieben.<sup>[173, 174]</sup>



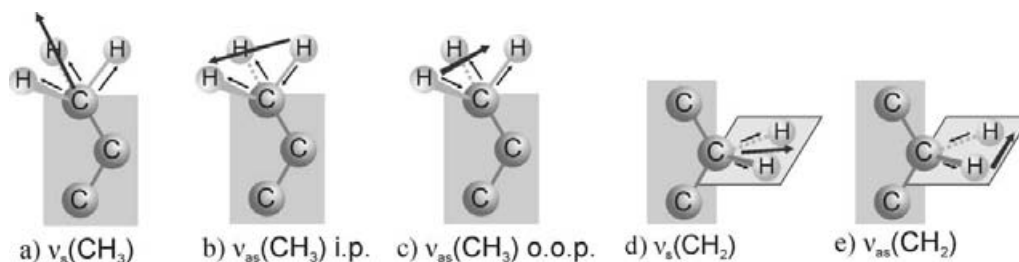
**Abb. 7.17:** IRRA-Spektren des DHVs im CH-Streckschwingungsbereich. Spektrum (1) zeigt die berechneten Signalstärken für die Streifen Doppellage, darunter befinden sich die experimentell ermittelten Spektren der Punkt Phase (2), der Streifen Doppellage (3) und der Streifen Monolage (4). In den jeweiligen Spektren ist außerdem die Bandenentfaltung der Signale dargestellt.

Diese Resonanzsignale können den in der Literatur bereits erwähnten (Kapitel 3.2.1) Fermi-Resonanzen (FR) zugeschrieben werden. Die Intensitätsstärke der Fermi-Resonanzen gibt dabei Auskunft über die Intensität der Kopplungen. Dies macht sie zu einem geeigneten Maß für die Ordnung der Kohlenwasserstoffketten in der Monolage. Allgemein gilt, dass, je höher die Ordnung unter den Ketten ist, umso größer die möglichen intermolekularen Wechselwirkungen und entsprechend auch die Kopplungen der Streckschwingungen mit der jeweiligen Deformationsschwingung sind. Ist die Ordnung gering, so fallen auch die Fermi-Resonanzen gering aus. Die

Fermi-Resonanz der Methylgruppe wird sowohl im berechneten Spektrum (1) als auch in den experimentellen Spektren (2 - 4), falls denn vorhanden, von der  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  Bande überdeckt. Die Kopplung der Methylengruppe jedoch sollte bei etwa 2900 Wellenzahlen detektierbar sein, wie im Spektrum (3) der Streifen Doppellage zu sehen ist. Dies spricht für eine leichte Änderung des Ordnungsgrades innerhalb der Viologenlage, wenn ein Phasenübergang stattfindet. In Spektrum (1) sind die Fermi-Resonanzen wie zu erwarten so gering, dass sie nicht detektierbar sind, da dieses Spektrum aus dem Transmissionsspektrum der gelösten Spezies berechnet wurde. Eine intermolekulare Wechselwirkung der Alkylketten, bzw. eine hohe Ordnung ist in diesem Zustand nicht zu erwarten. Aber auch die adsorbierte Spezies an der Elektrodenoberfläche weist keine allzu große Ordnung innerhalb der CH-Ketten auf. Lediglich im Fall der Streifen Doppellage ist eine Fermi-Resonanz detektierbar. In dieser Phase liegt demzufolge eine etwas erhöhte Ordnung der Ketten vor. Das Intensitätsverhältnis der Fermi-Resonanz zur symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Schwingung  $I_{2900}/I_{2850}$  liegt bei 0,29. Snyder et al. haben das Kopplungsverhalten der  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen in Polyethylen verschiedener physikalischer Zustände untersucht. Das Intensitätsverhältnis von 0,29 entspricht in etwa einer Wahrscheinlichkeit von 50 % für die Wechselwirkung zweier Methylengruppen.<sup>[173]</sup>

Die Aufspaltung des Methylsignals in zwei Banden ist auch in den Spektren (2 - 4) zu beobachten. Die Banden sind zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben, was auf zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen in der Viologenlage zurückzuführen ist. Die beiden Signale sind, wie oben bereits erwähnt der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung zuzuordnen. Die drei CH-Schwingungen der Methylgruppe sind normalerweise entartet und nur als eine Bande detektierbar. Durch die Bindung an eine Alkylkette sind die CH-Bindungen nicht mehr gleichwertig. In der energetisch günstigsten Konformation liegt eine der drei CH-Bindungen in der Ebene der Kohlenwasserstoffkette, während die beiden verbleibenden aus dieser herausragen. Daraus resultieren zwei Schwingungsmodi mit einem Übergangsdipolmoment in besagter Ebene (*in plane*, i.p.) und einem Dipolmoment senkrecht zu dieser (*out of plane*, o.o.p.), wie auch aus Messungen von Holland et al. an einkristallinen n-Alkanen hervorgeht.<sup>[174, 175]</sup> Die Abbildungen 7.18 b) und c) illustrieren die räumliche Orientierung der Schwingungsmodi der Methylgruppe. Die gemessenen Wellenzahlen von  $2964\text{ cm}^{-1}$  und  $2955\text{ cm}^{-1}$  wurden auch von MacPhail et al. für n-Alkane gemessen.<sup>[174]</sup> Auffällig ist das Intensitätsverhältnis der Methylschwingungen zueinander. Während die symmetrische  $\text{CH}_3$ -Schwingung in allen Phasen eine relativ schwache Bande als Schulter der  $\nu_s(\text{CH}_2)$ -Bande verursacht, ist die asymmetrische Schwingung relativ intensiv und zum Teil gleichwertig mit der

$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ -Bande. Eine naheliegende Vermutung ist eine Beteiligung der am Stickstoff gebundenen Methylengruppen ( $\alpha\text{-CH}_2$ ). So liegen die Absorptionsbanden von an Sauerstoff gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen ebenfalls in diesem Frequenzbereich.<sup>[176]</sup> Die Elektronegativität des Stickstoffatoms ist im Viologendikation sehr hoch und durchaus vergleichbar mit der des Sauerstoffs. Eine hohe Elektronegativität des am Kohlenstoff gebundenen Atoms hat eine Verkürzung der CH-Bindung zur Folge, da durch Abzug von Elektronendichte vom Kohlenstoffatom dessen effektive Kernladung steigt und die noch besetzten Orbitale kontrahieren. Dadurch verkürzt sich die Bindung zum Wasserstoff, um weiterhin eine optimale Überlappung der Orbitale zu gewährleisten. Wird dagegen das Viologen zur neutralen Spezies reduziert nehmen die elektronenziehenden Eigenschaften des Stickstoffs ab und der Bohlmann-Effekt kommt zum Tragen.<sup>[177]</sup> Denn ist ein freies Elektronenpaar vorhanden, kann eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares in die  $\sigma^*$ -Orbitale der CH-Bindung stattfinden, wodurch die CH-Bindung geschwächt wird und ein Shift der Absorptionsbande zu kleineren Wellenzahlen erfolgt. Da das Stickstoffatom im Viologen in das aromatische System der Bipyridingruppe involviert ist, ist fraglich, inwiefern eine Delokalisierung der Elektronendichte bis in die nichtbindenden Orbitale der  $\alpha\text{-CH}$ -Bindung erfolgt. Ist diese aber möglich, so wirkt sich auch der Redoxzustand des Moleküls auf die CH-Bindungsstärke aus. Es sollte also ein vom Redoxzustand abhängiger Shift der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Bande zu beobachten sein. Die Banden im Frequenzbereich der CH-Streckschwingungen sind jedoch allesamt unabhängig vom Potential und Redoxzustand. Geringfügige Shifts von  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  können aus Unregelmäßigkeiten bei der Hintergrundkorrektur und Bandenanpassung resultieren. Eine Beteiligung der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Schwingung an der intensiven Bande um  $2964 \text{ cm}^{-1}$  kann daher zwar nicht vollkommen ausgeschlossen werden, trägt sie aber zur Intensität bei, wird sie in jeder Phase von der  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ -Bande überdeckt, so dass keine Frequenzänderung zu beobachten ist. Weiterhin kann auch die Orientierung der Methylgruppe einen Teil der hohen Intensität der  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ -Bande erklären. In den Abbildungen 7.18 a) – c) sind die Orientierungen der Übergangsdipolmomente relativ zur ausgestreckten Alkylkette dargestellt. Das Dipolmoment der symmetrischen Schwingung weist in Richtung der C-C-Bindung, wodurch die Absorption bei einem Winkel der Alkylkette von etwa  $35^\circ$  zur Oberflächennormalen die größte Intensität aufweist. Die asymmetrischen Schwingungsmodi hingegen besitzen ein Dipolmoment senkrecht zur C-C-Bindung. Die Intensität dieser ist bei flach an der Oberfläche liegenden Alkylketten maximal. Eine geringe Intensität der symmetrischen und eine relativ hohe Intensität der asymmetrischen Schwingungen sprechen zunächst für eine relativ flache Orientierung der Ketten zur Oberfläche.



**Abb. 7.18:** Schema der Methyl- und Methylenschwingungen. Die großen Pfeile kennzeichnen die Richtung des Übergangsdipolmoments des jeweiligen Schwingungsmodus.

Zur genaueren Analyse der mittleren Orientierung der Alkylketten eignen sich die Methylgruppen jedoch nicht, da sie im Gegensatz zu den Methylengruppen nur einen geringen Teil der Kette ausmachen. Dominierend im Spektrum sind die Absorptionssignale der  $\text{CH}_2$ -Schwingungen. Aus Intensität und Wellenzahl lässt sich genaueres über die Alkylkette aussagen. Das Integral der Intensität ermöglicht die Berechnung der mittleren Winkel der Dipolmomente zur Oberflächennormalen. Wie in den Abbildungen 7.18 d) und e) zu sehen ist, liegen beide Dipolmomente,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  und  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , in der Ebene, die von der  $\text{CH}_2$ -Gruppe aufgespannt wird. Zueinander bilden sie einen Winkel von  $90^\circ$ . Da die  $\text{CH}_2$ -Ebene ebenfalls einen Winkel von  $90^\circ$  zur Achse der idealerweise ausgestreckten Alkylkette bildet, kann durch simple geometrische Überlegungen aus den Winkeln der Übergangsdipolmomente  $\theta_s(\text{CH}_2)$  und  $\theta_{as}(\text{CH}_2)$  mit Gleichung 7 der Winkel der Alkylkette berechnet werden.<sup>[111]</sup>

$$\cos^2 \theta_s + \cos^2 \theta_{as} + \cos^2 \theta_{Kette} = 1 \quad (7.1)$$

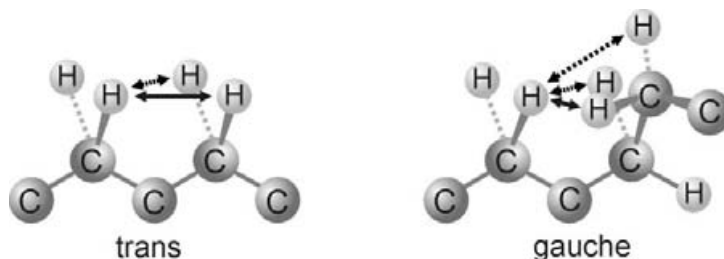
**Tabelle 7.9:** Ergebnisse der Winkelberechnung der Übergangsdipolmomente der  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  und  $\nu_s(\text{CH}_2)$ -Schwingungen sowie der Alkylkette in Bezug auf die Oberflächennormale.

Phase	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$			$\nu_s(\text{CH}_2)$			Winkel
	$\int I_{exp} d\tilde{\nu}$	$3 \int I_{ber} d\tilde{\nu}$	$\theta_{as} / ^\circ$	$\int I_{exp} d\tilde{\nu}$	$3 \int I_{ber} d\tilde{\nu}$	$\theta_s / ^\circ$	Alkylkette $\theta_K / ^\circ$
Punkt	0,104	0,387	58,7	0,056	0,193	57,4	<b>48,7</b>
Streifen	0,195	0,856	61,5	0,076	0,410	64,5	<b>39,9</b>
Doppellage							
Streifen	0,089	0,666	68,6	0,066	0,302	62,9	<b>35,7</b>
Monolage							



Die Berechnungen ergeben einen deutlichen Trend. Die Alkylkette tendiert mit negativer werdendem Potential dazu, sich mehr und mehr aufzurichten und einen kleineren Winkel mit der Oberflächennormalen zu bilden. Denselben Trend zeigen auch die Orientierungen der einzelnen Übergangsdipolmomente der Methylengruppen. Da jeweils die asymmetrische und die symmetrische Schwingung innerhalb einer Phase eine ähnliche Orientierung aufweisen, kann keine Vorzugsrichtung der einzelnen Schwingungen zur Oberfläche hin bestimmt werden, sondern nur die mittlere Orientierung der von der CH<sub>2</sub>-Gruppe aufgespannten Ebene. Die Orientierungen beider Schwingungsmodi sind gleichwertig. Dies spricht für eine freie Rotationsmöglichkeit um die C-C-Bindungen. In der dikationischen Punkt-Phase bildet sich mit knapp 50° der größte Winkel der Alkylketten zur Oberflächennormalen. Sie sind in dieser Phase am ehesten der Oberfläche zugewandt. Der Phasenübergang zur Streifen Doppellage verursacht die größte Konformationsänderung bzgl. der Kettenorientierung. Im Mittel stehen die Ketten um ca. 10° mehr von der Oberfläche ab. Der Phasenübergang zur Streifen Monolage hingegen bringt nur noch eine Änderung von etwa 4° mit sich. Dies ist eine unerwartet geringe Änderung der Orientierung, da gerade für den Wechsel von der Doppellage zur Monolage die Interpretation der STM-Aufnahmen darauf schließen lässt, dass der Platz für die Alkylketten zwischen den Streifen deutlich abnimmt und die Ketten aus der Monolage herausragen müssen. Nun zeigt sich allerdings, dass bereits in der Doppellage die Ketten relativ stark aus der Viologenlage herausragen, obwohl durchaus genügend Platz für eine Orientierung entlang der Oberfläche vorhanden ist. Der Platzverlust in der Monolage steht daher in keinem Verhältnis zu der Orientierungsänderung der Alkylketten.

Nun gilt die Berechnung des mittleren Winkels der Alkylkette streng genommen nur unter der Annahme, dass sich die Kette in *all-trans* Konformation befindet, also zum einen vollkommen ausgestreckt vorliegt und zum anderen eine hohe Ordnung und geringe Mobilität der Ketten innerhalb der Viologenlage herrscht. Über die Konformation innerhalb einer Kette, also das Verhältnis von *gauche* zu *trans* Konformation, geben die Wellenzahlen der Methylengruppen Auskunft. Die einzelne CH-Schwingung wird durch die jeweilige Kraftkonstante ihrer Bindung bestimmt. Diese wiederum ist abhängig von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Die zwischen den Alkylketten herrschenden Wechselwirkungen außer Betracht gelassen, spielt auch die Konformation des Kohlenstoffgerüsts eine wichtige Rolle.



**Abb. 7.19:** Modell der sterisch bedingten Wechselwirkungen bei *trans*- und *gauche*-Konformation der Alkylkette.

Je nach Konformation variieren die Wechselwirkungen mit benachbarten Methylengruppen, so dass die Kraftkonstante der betrachteten CH-Bindung beeinflusst wird. Ein Übergang von *trans* zu *gauche* kann nach Berechnungen von Snyder et al. zu einem Shift von etwa  $6\text{ cm}^{-1}$  bei einer isolierten Schwingung führen.<sup>[173]</sup> Für n-Alkane und Paraffine wurde festgestellt, dass je größer der *trans*-Anteil in den langen Alkylketten ist, sich die Banden der CH<sub>2</sub>-Schwingungen bei niedrigeren Wellenzahlen befinden. Die Erhöhung des *gauche*-Anteils, der meist mit höherer Mobilität der Ketten einhergeht, wirkt sich mit einem Shift zu höheren Wellenzahlen aus. So liegt z. B. das Signal der asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingung von all-*trans* n-Alkanen unterhalb von  $2920\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[178]</sup> Darüber liegen die Signale der Alkane mit *gauche*-Anteil, dessen Zunahme zu einer steigenden Wellenzahl führt. In den Spektren des DHVs kann für die adsorbierte Spezies in allen Phasen eine Wellenzahl der  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ -Bande von etwa  $2926\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. In den Alkylketten befindet sich demnach ein nicht zu vernachlässigender Anteil an *gauche* orientierten C-C-C-Bindungen. Die mit dieser meist einhergehenden erhöhten Mobilität kann über das Signalhöhenverhältnis von  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  zu  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  ermittelt werden.<sup>[178]</sup> Da die Kopplung der asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingung mit den Obertönen der CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen symmetrieverboten ist und daher keine Fermi-Resonanzen dieser Schwingung im IR-Spektrum zu beobachten sind, ist das Profil (Höhe und Halbwertsbreite) der Bande unabhängig von der Umgebung der CH<sub>2</sub>-Gruppe. Dagegen wird die Form der Bande der symmetrischen Schwingung durch die Kopplungen mit Nachbargruppen beeinflusst. In hoch geordneten Systemen findet durch die vielfach möglichen Kopplungen eine Verbreiterung der Bande und eine Abnahme der Signalthöhe statt. Je ungeordneter das System, umso schmäler und höher erscheint das Signal. Während sich das Verhältnis der Intensitätsintegrale mit dem Grad der Ordnung nicht ändert, nimmt das Verhältnis der Signalthöhen mit zunehmender Ordnung im System zu.<sup>[173, 178]</sup>  $I_{\text{as}} / I_{\text{s}}$  ist für die Streifen Monolage mit 1,36 am geringsten, für die Streifen Doppellage ergibt sich ein deutlich höherer Wert von 1,97. Relativ zueinander nimmt also der Grad der Mobilität und Unordnung beim

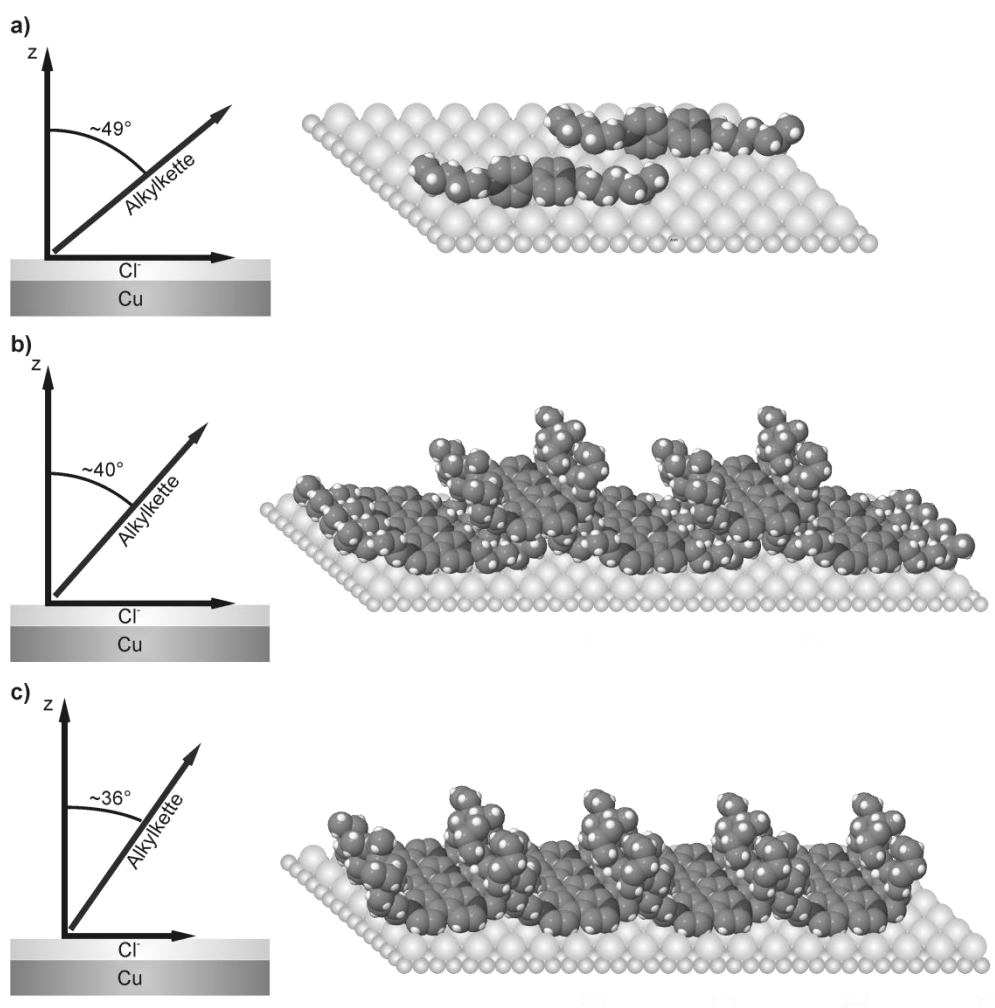
Phasenübergang Streifen Doppellage zu Monolage zu, wie auch schon anhand der detektierbaren Fermi-Resonanz in Abbildung 7.17 Spektrum (3) vermutet wurde. Der Wert der Punkt Phase liegt mit 1,54 zwischen den beiden Streifen-Phasen.

Zwar ändert sich der Ordnungsgrad beim Phasenübergang in den Alkylketten der DHV Lage, jedoch ist der *gauche* Anteil groß und die Alkylketten sind durchaus sehr beweglich. Daher ist der zuvor aus geometrischen Überlegungen berechnete mittlere Winkel der Kohlenwasserstoffketten nur als Richtwert und nicht als absolut anzusehen. Generell kann so davon ausgegangen werden, dass sich die Alkylketten beim jeweiligen Phasenübergang von der Punkt- zur Streifen-Phase etwas weiter von der Oberfläche aufrichten.

### 7.3.4 Modell der DHV-Monolagen

Zusammen mit den in STM-Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen<sup>[20]</sup> lässt sich auch hier ein Modell der jeweiligen Phase des DHVs auf der Elektrodenoberfläche erstellen. Die Orientierung des Molekülzentrums, die Bipyridingruppe, ist gut mit der in den Dibenzylviologen Phasen zu vergleichen. Die oxidierte Spezies geht über die Pyridinringe keine intermolekularen Wechselwirkungen ein. Die Moleküle liegen isoliert an der Oberfläche vor, die Alkylketten wirken, im Gegensatz zu den Phenylresten im DBV, als Abstandhalter. Auch hier legen die IRRAS-Daten eine aufrechte Adsorptionsgeometrie des x-förmigen Molekülzentrums nahe. Nach Reduktion der adsorbierten Moleküle bilden sich ebenfalls die durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen vermittelten Streifen. Die Neigung der Ringebenen ist in den DHV Polymeren nicht ganz so ausgeprägt wie in den DBV Streifen. Im Gegensatz zum DBV bilden die Radikalkationen aber, abhängig vom anliegenden Potential, Streifen Doppellagen oder Monolagen an der Oberfläche. Ein Modell der drei angesprochenen Phasen ist in Abbildung 7.20 dargestellt. Im linken Teil der Abbildung sind schematisch die berechneten mittleren Orientierungen der Alkylketten des DHVs illustriert. Da die Winkel konkret nur bei all-trans Konfiguration der Kette gelten, sollten diese hier nur als Richtwerte angesehen werden. In der Punkt Phase der DHV Dikationen ist sowohl anhand der Spektren für den Bipyridinteil als auch für den Substituententeil festgestellt worden, dass eine relativ hohe Mobilität innerhalb der Monolage vorliegt. Die lange Molekülachse weist im Mittel einen leichten Winkel zur Oberfläche hin auf und die fehlende Fermi-Resonanz sowie das Intensitätsverhältnis  $I_{as} / I_s$  deuten auf geringe Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten hin. Der mittlere berechnete Winkel der Alkylkette liegt bei ca.  $49^\circ$  und ist der größte im Vergleich zu den übrigen Phasen. Geht man aber von dem sehr großen *gauche* Anteil im Kohlenstoffgerüst aus, ist zu vermuten, dass

lediglich durch diesen ein kleinerer Winkel berechnet wird als tatsächlich vorliegt, die Alkylketten sich ansonsten aber entlang der Oberfläche orientieren. Dabei ist der Platz, der jedem Molekül zur Verfügung steht, groß genug, um eine hohe Mobilität zu gewährleisten. Mangels intermolekularer Wechselwirkungen ist es auch der Bipyridingruppe möglich, die streng parallele Ausrichtung zur Oberfläche in einem geringen Maße zu verlassen.



**Abb. 7.20:** Modell der drei DHV Phasen a) Punkt-Phase, b) Streifen Doppellage und c) Streifen Monolage. Links: schematische Darstellung des berechneten mittleren Winkels als Richtwert für die Orientierung der Alkylkette. Rechts: sphärisches Hartkugelmodell der Oberfläche und den darauf adsorbierten DHV-Lagen

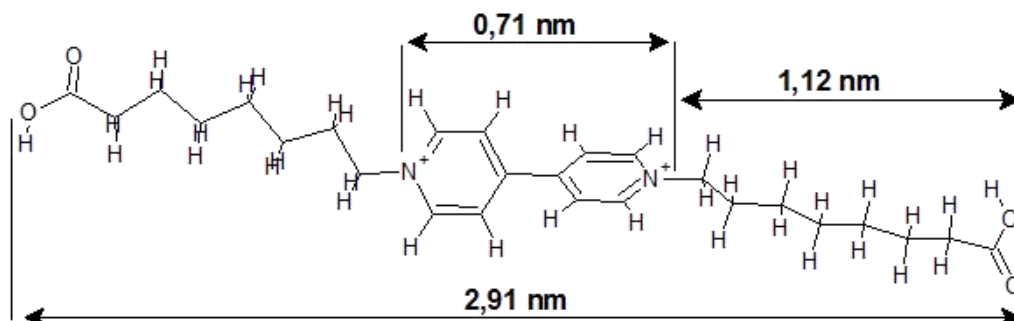
Die beiden Streifen-Phasen hingegen zeichnen sich durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und die gebildeten CT-Komplexe aus. Dadurch treten auch die Alkylketten zwangsweise in Wechselwirkung. Aus den STM-Daten ist ersichtlich, dass die DHV-Lagen der Streifen Doppellage so übereinander liegen, dass sich die Bipyridinreihen der zweiten Lage über den Zwischenräumen der ersten Lage befinden. Diese Konstellation zwingt die Alkylketten der unteren Lage in den Zwischenraum der benachbarten Reihen. Diese büßen dadurch einen Teil ihrer Mobilität ein, so dass auch Kopplungen der Schwingungen durch Fermi-Resonanzen detektierbar sind. Die obere Lage hingegen weist in den Alkylketten eine hohe Mobilität auf, so dass in STM-Aufnahmen die Struktur der Reihen der unteren Lage auflösbar ist. Die Ketten ragen nicht unbedingt, wie aus dem berechneten Winkel zur Oberflächennormalen hervorgeht, einzeln aus der Viologenlage heraus, sondern verknäulen sich wahrscheinlich entlang der Reihen, bzw. mit denen der benachbarten Reihen. Der berechnete Winkel von etwa  $40^\circ$  stellt hier einen Mittelwert aus der unteren und der oberen Lage dar. Wird davon ausgegangen, dass die Alkylketten der ersten Lage trotz des Platzmangels in die Nähe der Oberfläche gezwungen werden, müssen die Ketten der oberen Lage formal entsprechend weit aus der Viologenlage herausragen. Das Modell in Abbildung 7.20 b) soll hier lediglich eine Vorstellung der Anordnung der Doppelphase vermitteln. Eine „Verknäulung“ der Ketten ist im sphärischen Hartkugelmodell nur schwierig darstellbar.

Abbildung 7.20 c) soll die dritte Phase, die Streifen Monolage, im Modell vorstellen. Die obere Lage der zuvor beschriebenen Phase wird bei entsprechend negativem Potential der Elektrode in die untere Lage eingegliedert. Zum einen ist der Platz zwischen den Bipyridinreihen nun so gering, dass die Alkylketten gezwungen sind, aus der Monolage herauszuragen, zum anderen fehlt nun der Zwang der darüber liegenden Viologenlage auf die Ketten, in der Nähe der Oberfläche zu bleiben. Die hohe Mobilität der Ketten wird zurückgewonnen, der mittlere Winkel zur Oberflächennormalen nimmt noch einmal etwas ab.

### 7.3.5 Vergleich mit polar terminierten Alkylketten

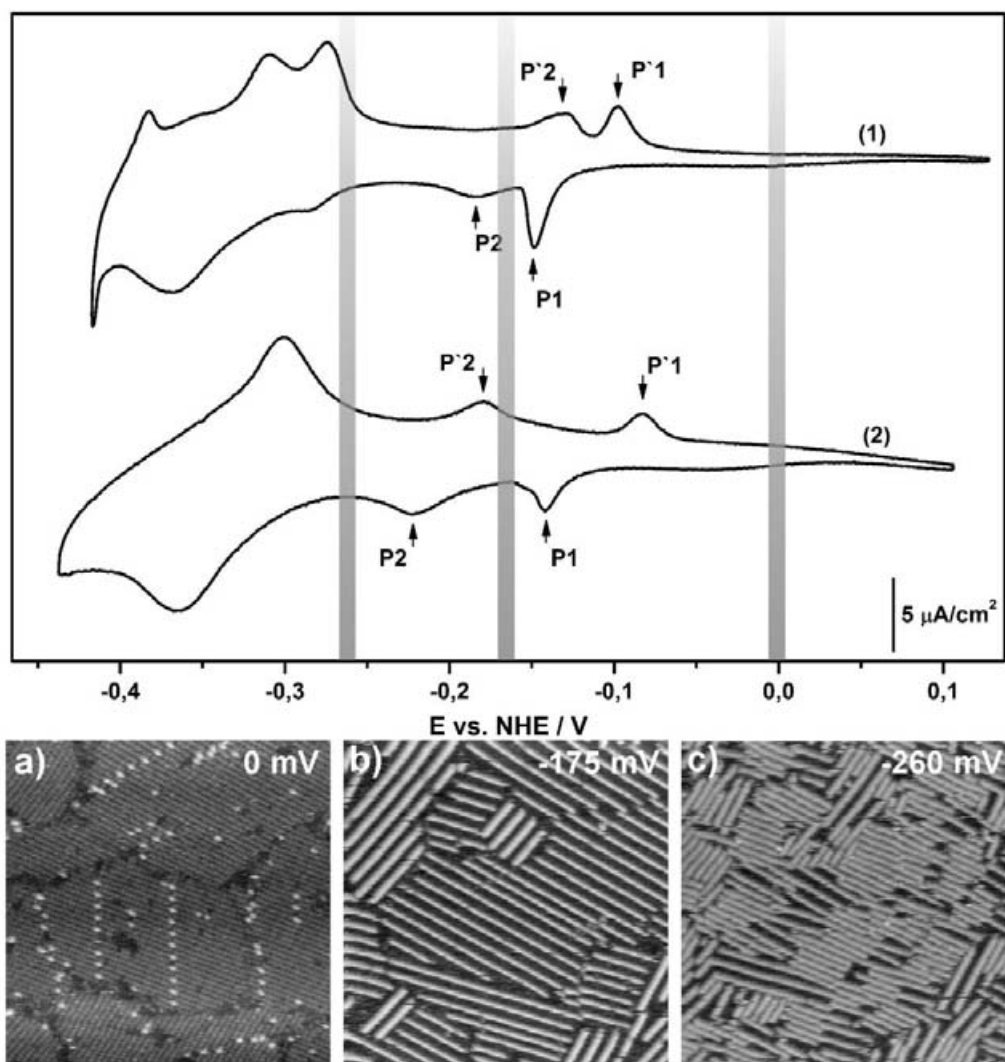
Als Vergleich zum unpolaren Alkylsubstituenten des Diheptylviologens soll im Folgenden ein Alkylviologen betrachtet werden, dass an den Enden der Alkylketten jeweils eine Carbonsäuregruppe trägt. Das 1,1'-Diocansäure-4,4'-bipyridinium-dibromid (1,1'-bis(7-Carboxyheptyl)-4,4'-bipyridinium Dibromid, Diocansäureviologen, DOV) zeichnet sich durch die hoch polaren Endgruppen aus und kann im Gegensatz zum DHV mit wässrigen Elektrolyten über Wasserstoffbrückenbindungen

in Wechselwirkung treten. Inwiefern dies das potentialabhängige Verhalten der Alkylketten im Vergleich zum DHV beeinflusst soll im Folgenden betrachtet werden.



**Abb. 7.21:** Strukturformel des Dioctansäureviologens

In Abbildung 7.22 sind die Zyklovoltammogramme von DHV (oberes CV) und von DOV (unteres CV) zum Vergleich gegenübergestellt. Die rechten Teile der CVs ähneln sich für beide Viologene. Zunächst treten auch im CV des DOVs zwei Signalaare auf, die zum einen der ersten Elektronentransferreaktion (P1/P'1) und zum anderen einer Phasenumwandlung an der Oberfläche (P2/P'2) zuzuordnen sind. Im Gegensatz zum DHV sind die Signalaare besser separiert. So liegen die Maxima der Stromwellen P1/P'1 bei -140/-80 mV und P2/P'2 bei -220/-180 mV. Die Größe der Signalseparation lässt eine grobe Einschätzung der Stärke der intermolekularen Wechselwirkung in den Phasen zu. Ein späteres Einsetzen des Phasenübergangs spricht für eine stabilere Phase direkt nach der Reduktion des DOVs als es beim DHV der Fall ist.<sup>[16]</sup> Ein weiteres Absenken des Potentials resultiert in einem breiten Signal bei -365 mV. Die Chloriddesorption und Neuordnung der Viologene an der chloridfreien Kupferelektrode kann hier nicht in Form von separaten Signalen beobachtet werden. Die breite Stromwelle muss demzufolge einer Überlagerung beider Vorgänge zugeschrieben werden. Inwiefern eine Neuordnung an der Chlorid freien Oberfläche stattfindet, kann nur mittels STM festgestellt werden. Nicht nur die Chloriddesorption liegt beim DOV bei negativeren Potentialen vor, sondern auch der zweite Elektronentransferschritt. Ein Signal der Reduktion des Radikalkations zur neutralen Spezies kann nicht beobachtet werden, sondern fällt in denselben Potentialbereich, in dem auch die Wasserstoffentwicklung beobachtet werden kann. Die Moleküle zeigen an der Oberfläche ein ähnliches Verhalten, das schon zuvor für das DHV beobachtet worden ist. Die Dikationen des DOVs liegen an der Elektrodenoberfläche ebenso als isolierte Moleküle vor und bilden ebenfalls eine Art Punktphase, wie in Abbildung 7.22 a) zu sehen ist.



**Abb. 7.22:** Vergleich der zyklischen Voltammogramme von (1) Diheptylviologen und (2) Dioctansäureviologen (je 0,1 M) auf Cu(100) in Gegenwart von 10 mM HCl mit 10mV/s. STM-Aufnahmen zeigen die DOV Monolage auf bromidmodifizierter Cu(100) Oberfläche a) Punkt Phase (35 x 35 nm), b) Streifen Doppellage (23 x 23 nm) und c) Streifen Monolage (26,5 x 26,5 nm).<sup>[179]</sup>



Nach Reduktion zum Radikalkation werden auch hier zwei Streifen-Phasen gebildet: Eine Doppellage, die sich bei Erreichen des Signals P2 im CV in eine kompakte Streifen Monolage umwandelt (Abb. 7.22 b) und c)).

Aufnahme und Berechnung der Reflektionsspektren des DOVs erfolgte analog Kapitel 7.3. Der Focus der Auswertung lag hier auf den Absorptionsbanden der CH-Streckschwingungen und dem Signal der Carbonsäuregruppe. Abbildung 7.23 a) vergleicht die berechneten Absorptionssignale mit den im Experiment gemessenen. Signifikant ist die geringe Intensität der CH-Streckschwingungsbanden der Methylengruppen. Sowohl die asymmetrische als auch die symmetrische Streckschwingung liegen an der niederfrequenten Seite der berechneten Bande mit nur einem Bruchteil der Intensität der maximal möglichen. Die Intensitäten und das Verhältnis von asymmetrischer zu symmetrischer Schwingung differieren beim Wechsel des Potentials nur geringfügig. Insgesamt weist das Spektrum der Streifen Doppellage bei -175 mV (drittes Spektrum von unten in Abbildung 7.23 a)) die größte Intensität auf. Auch das Verhältnis  $I_{as}/I_s$  ist in dieser Phase am größten. Die höchste Ordnung ist also auch mit polarem Alkylkettenende in der Streifen Doppellage zu finden. Tabelle 7.10 listet die Intensitäten der Absorptionsbanden und deren Verhältnisse in den drei gemessenen Phasen auf.

**Tabelle 7.10:** Bandenlage und Intensität, bzw. Intensitätsverhältnis der asymmetrischen und symmetrischen CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen in den drei DOV-Phasen

Phase	CH <sub>2</sub> (as)		CH <sub>2</sub> (s)		$I_{as}/I_s$
	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	$\int I_{as}^r d\tilde{\nu}$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\int I_s^r d\tilde{\nu}$	
Punkt	2926	0,086	2854	0,045	1,92
Streifen Doppellage	2926	0,114	2854	0,038	2,98
Streifen Monolage	2926	0,068	2853	0,033	2,06

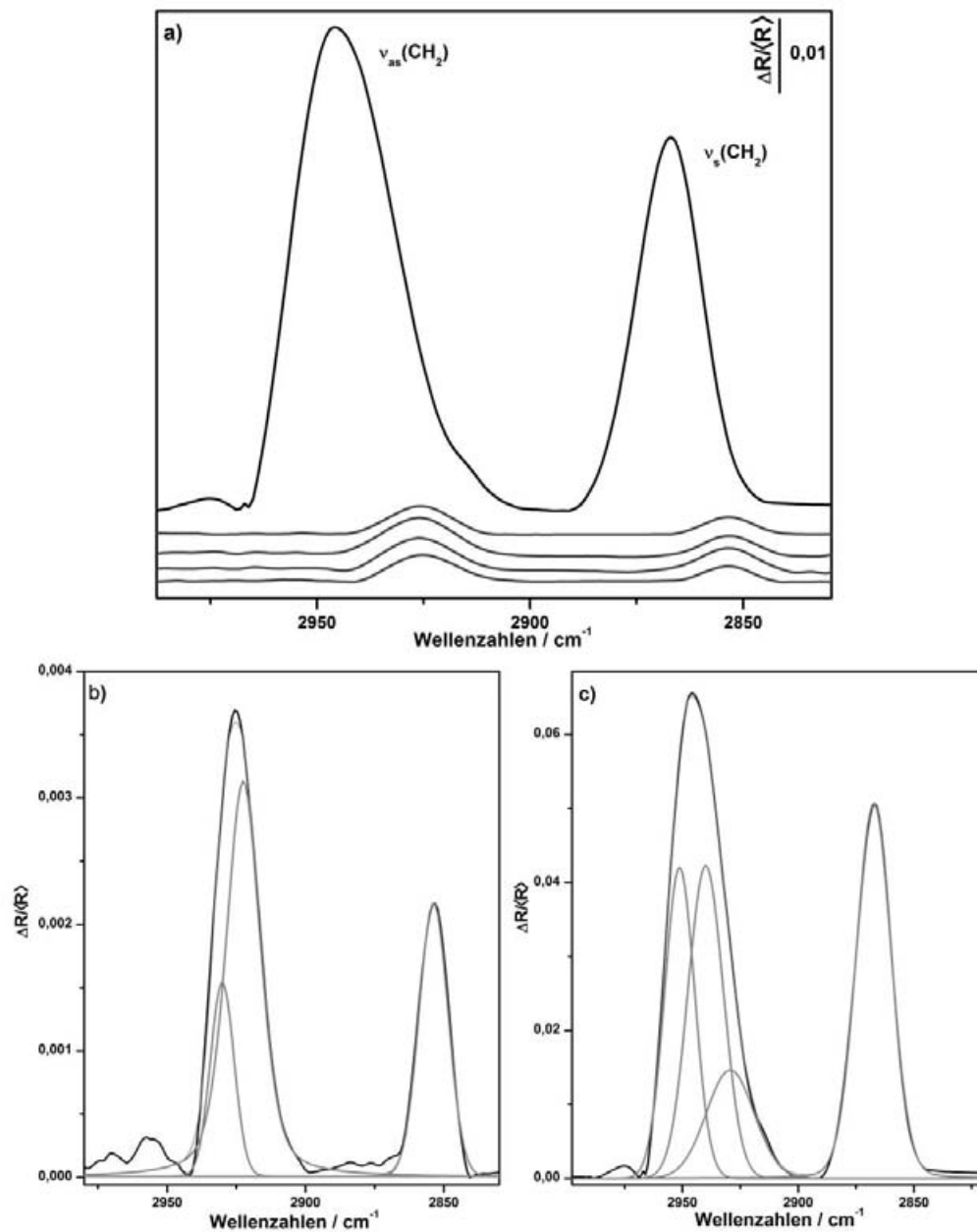
Insgesamt ist die aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Methylenbanden ermittelte Ordnung der Alkylketten innerhalb der Carboxyl-Viologenschicht im Gegensatz zum DHV etwas größer. In der DHV Streifen Doppellage lag das Verhältnis bei 1,97, was hier etwa dem Verhältnis in der Punkt Phase des DOVs entspricht. Die insgesamt höhere Ordnung in den Lagen des DOVs ist auf die Möglichkeit der Knüpfung von Wasserstoffbrückenbindungen der Carbonsäuregruppen zu benachbarten Wasserstoffatomen zurückzuführen.



Die Lage der Banden weist wieder auf einen relativ hohen *gauche*-Anteil in den Alkylketten hin, so dass auch hier der berechenbare Winkel der Alkylketten als Richtwert angesehen werden muss. In Abbildung 7.23 b) und c) sind die Bandenentfaltungen exemplarisch für das gemessene Spektrum bei 0 mV und das berechnete Spektrum für einen Bedeckungsgrad von 100% zu finden. Während das Signal bei  $2854\text{ cm}^{-1}$  einer einzigen Bande zugeordnet werden kann, spaltet das Signal der  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  im berechneten Spektrum in drei Banden auf. Sie können diesmal tatsächlich den unterschiedlich gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet werden. Dabei wird das niederfrequente Signal auf Grund des Bohlmann-Effekts von der am Stickstoffatom gebundenen Methylengruppe verursacht.<sup>[177]</sup> Das Signal der an die Säuregruppe gebundenen Methylengruppen hingegen wird durch die elektronenziehenden Eigenschaften zu höheren Frequenzen hin verschoben. Von diesen Effekten scheint asymmetrische Schwingung stärker betroffen als der symmetrische Schwingungsmodus, deren Absorptionsbande keine derartig große Aufspaltung aufweist. Im gemessenen Spektrum gelingt die Bandenanpassung mit einer Aufspaltung in zwei Banden. Berechnungen des mittleren Winkels der Alkylkette zur Oberflächennormalen ergeben einen nicht so signifikanten Unterschied zwischen den drei Phasen wie er für das DHV feststellbar war.

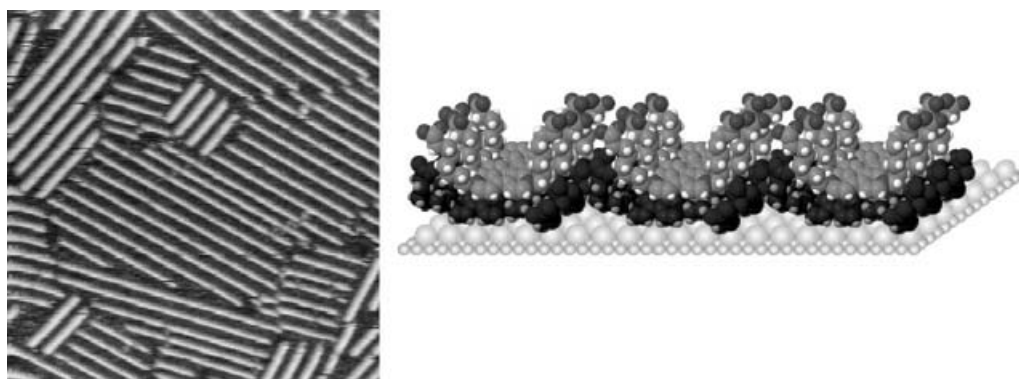
**Tabelle 7.11:** Ergebnisse der Winkelberechnung der Übergangsdipolmomente der  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ -Schwingungen sowie der Alkylkette in Bezug auf die Oberflächennormale in den von DOV gebildeten Lagen.

Phase	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$			$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$			Winkel CH-Kette
	$\int I_{\text{exp}}^r d\tilde{\nu}$	$3 \int I_{\text{ber}}^r d\tilde{\nu}$	$\theta_{\text{as}} / ^\circ$	$\int I_{\text{exp}}^r d\tilde{\nu}$	$3 \int I_{\text{ber}}^r d\tilde{\nu}$	$\theta_{\text{s}} / ^\circ$	$\theta_{\text{K}} / ^\circ$
Punkt	0,086	1,0547	73,4	0,045	0,543	73,3	<b>23,9</b>
Streifen Doppellage	0,114	1,911	75,9	0,038	0,983	78,7	<b>18,1</b>
Streifen Monolage	0,068	1,486	77,6	0,033	0,765	78,0	<b>17,7</b>



**Abb. 7.23:** IRRA-Spektren von DOV im Bereich der CH-Streckschwingungen.  
a) Vergleich des berechneten Reflektionsspektrums (oberes Spektrum) mit den experimentellen (von unten nach oben bei 0 mV, -140 mV, -200 mV, -300 mV);  
b) Bandenentfaltung des experimentellen Spektrums bei 0 mV; c) Bandenentfaltung des berechneten Spektrums 100% Bedeckungsgrad

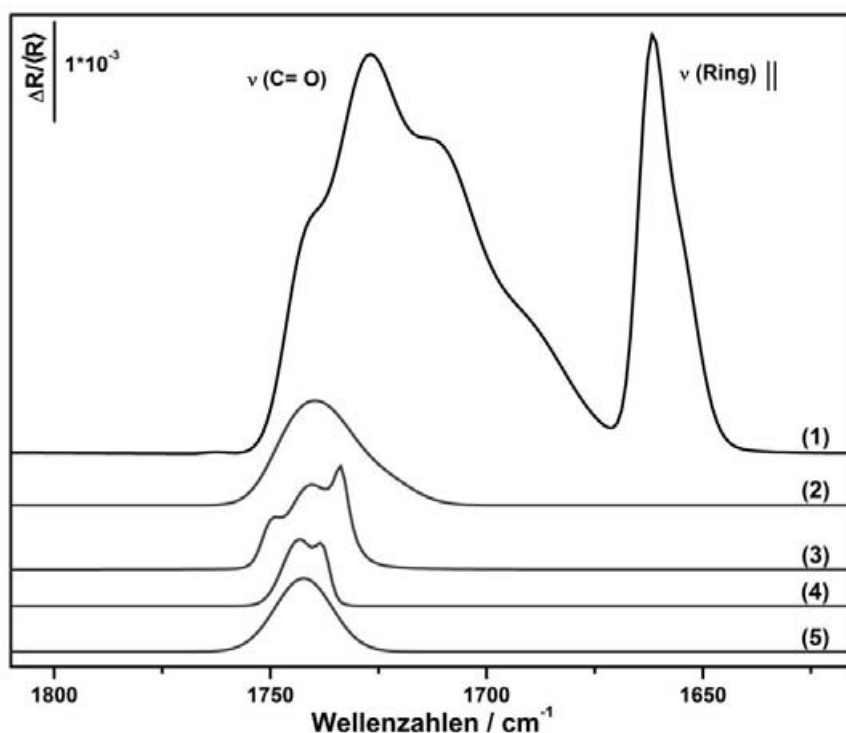
Ausgehend von der Punkt Phase nimmt der berechnete mittlere Winkel der Alkylkette bei negativer werdendem Potential leicht ab. Insgesamt weist er allerdings mit etwa  $20^\circ$  durchgehend einen relativ kleinen Wert für alle Phasen auf. Dies spricht, unabhängig von der Struktur der Phase, für ein Herausragen der Octansäuregruppe aus der Viologenlage heraus. Dass dies auch in der Streifen Doppellage gewährleistet werden kann, bedingt eine etwas andere Schichtung der beiden Viologenlagen als in der Streifen Doppellage des DHVs. War dort die Lage der zweiten Streifen Lage über den Alkylketten der ersten situiert, wodurch diese in eine etwas höhere Ordnung gezwungen wurden, so befinden sich hier die Streifen der zweiten Lage nur leicht verschoben über den Streifen der ersten Lage. Eben dadurch bleibt den Alkylketten der unteren Lage genügend Platz, sich von der Oberfläche aufzurichten und mit dem wasserbasierten Elektrolyten in Wechselwirkung zu treten. Abbildung 7.24 stellt die beschriebene Struktur schematisch dar. Die deutlich erhöhte Wahrscheinlichkeit der Methylen-Methylen-Wechselwirkungen, die das Intensitätsverhältnis  $I_{as}/I_s$  anzeigt, kann aus vermehrt möglichen Wasserstoffbrückenbindungen der Säuregruppen in der Doppellage resultieren. Die Vernetzung der Alkylketten der beiden Lagen über die Wasserstoffbrückenbindungen zwingt auch die Methylengruppen zu Wechselwirkungen untereinander, bzw. mit dem Sauerstoff der Carbonsäuregruppen. Aus diesen intermolekularen Wechselwirkungen resultiert auch die im CV zuvor festgestellte höhere Stabilität der Streifen Doppellage im Vergleich zum DHV.



**Abb. 7.24:** Modell der Streifen Doppellage des DOVs. STM-Aufnahme bei -175 mV ( $23 \times 23 \text{ nm}$ )<sup>[179]</sup>

Den Grad der Hydratation, bzw. der Deprotonierung der Säuregruppen in den DOV Phasen kann anhand der Banden der C=O-Streckschwingungen ausgemacht werden. Abbildung 7.25 zeigt den Frequenzbereich der  $\nu(\text{C=O})$ -Streckschwingung. Im berechneten Spektrum ist eine breite, aus mindestens vier einzelnen Signalen bestehende Bande der  $\nu(\text{C=O})$ -Streckschwingung zu beobachten, deren Maximum bei  $1727 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Diese Frequenz ist typisch für die  $\nu(\text{C=O})$  der protoniert vorliegenden

Säuregruppe  $-\text{COOH}$ . Für die deprotonierte Spezies  $-\text{COO}^-$  ist ein Signal bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, was allerdings weder im Spektrum der gelösten Spezies, noch der adsorbierten zu beobachten war. Die breite Aufspaltung ist den vielfältigen Wechselwirkungsmöglichkeiten mit dem Wasser geschuldet. Dabei gilt, je höher die Frequenz der Bande, umso geringer ist der Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen zur Säuregruppe. Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$  Banden der gemessenen Spektren liegen in allen Phasen auf der hochfrequenten Seite der breiten berechneten Bande. Die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen sind demzufolge unerwarteterweise relativ gering. Allerdings fällt in den Spektren, die im Bereich der Streifen Doppellage aufgenommen wurden (Abb. 7.25 2. und 3. Spektrum von unten), auf, dass hier im Gegensatz zu den anderen Spektren eine deutliche Aufspaltung in zwei bzw. drei Signale erfolgt. Demnach muss sich in der Viologenschicht bezüglich der inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen bei der Phasenumwandlung von oder zu der Streifen Doppellage die Situation ändern. Die Spektren der Punkt-Phase und Streifen Monolage zeigen ein eher diffuses Profil dieser Bande.



**Abb. 7.25:** IRRA-Spektren von DOV im Bereich der Bipyridinringschwingungen. Vergleich des berechneten Reflektionsspektrums (1) mit den experimentellen Spektren: (2) -300 mV, (3) -200 mV, -140 mV, 0 mV

## 7.4 Zusammenfassung der Orientierungsanalyse

In diesem Kapitel wurde die Orientierung der einzelnen Viologenspezies anhand der Winkel einzelner funktioneller Gruppen zur Oberflächennormalen bestimmt. Es konnten nähere Informationen über Abhängigkeiten gewonnen werden und aus STM-Aufnahmen erstellte Strukturmodelle vervollständigt werden.

Grundsätzlich kann zwischen zwei Anordnungen auf der Oberfläche unterschieden werden: die Punkt-, bzw. Kavitanen-Phase und die Streifen-Phase. Die Dikationen der Viologene bilden auf der Oberfläche eine relativ offene Struktur, die von den möglichen Wechselwirkungen der Substituenten bestimmt wird. So wirken die Alkylsubstituenten als Distanzhalter, so dass die Moleküle voneinander isoliert vorliegen und im STM als Punkt Phase erscheinen. Arylsubstituenten hingegen bewirken die Bildung von Molekülensembles aus jeweils vier Einheiten, so dass ihre Monolage aus einzelnen Quadraten aufgebaut erscheint. Die Orientierung des Bipyridinteils ist jedoch vollkommen unabhängig vom Substituenten, soweit in dieser Arbeit festgestellt werden konnte. Die Ringebenen des Bipyridins bilden mit der Oberflächennormalen einen mittleren Winkel von ca.  $20^\circ$ , was unter der Annahme, dass der dihedrale Winkel zwischen den beiden Ringebenen an der Oberfläche bei ca.  $40^\circ$  verbleibt, bei seitlicher Ansicht der Adsorptionsgeometrie eines „aufrecht stehenden“ X's entspricht.

Die Streifen-Phase zeichnet sich durch die Bildung von großen *Charge-Transfer* Komplexen aus. Die Radikalkationen können sich an der Elektrodenoberfläche zu streifenartigen Polymeren zusammenschließen und erscheinen wie lange, wie Münzrollen gepackte Molekülensembles. Die fast planparallele Ausrichtung der Pyridinringe ist Voraussetzung für die Bildung dieser Komplexe. Um die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Einheiten zu optimieren, liegen die Ringebenen zweier benachbarter Moleküle leicht verschoben zueinander vor. Dies resultiert an der Oberfläche in einer schuppenartigen Anordnung innerhalb der Streifen und der Ausbreitung der Streifen in einem Winkel kleiner  $90^\circ$  relativ zur Molekülhauptachse. Der mittlere Winkel der Ringebenen zur Oberflächennormalen variiert in Abhängigkeit von der Größe des CT-Komplexes (DBV, Dimer und Polymer), von der Art des Substituenten (Phenyl- und Alkyl Substituent) und der Art des präadsorbierten Anions (Chlorid, Bromid oder Iodid). Allgemein kann die Orientierung der Ringebenen auf zwei Phänomene zurückgeführt werden: Möglichkeit und Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen und elektronenziehende Eigenschaften der Anionenunterlage. Dabei weisen kleine Molekülensembles, wie die Dimere im Fall des Dibenzylviologens, einen kleineren

Winkel zu Oberflächennormalen ( $48^\circ$ ) auf als die Polymere aus derselben Viologenart ( $75^\circ$ ). Diese werden nicht nur basierend auf dem Ladungstransfer zwischen den Bipyridineinheiten, sondern auch auf der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Phenylsubstituenten gebildet. Fällt diese zusätzliche Wechselwirkung weg, wie im Fall des Diheptylviologens, liegt der mittlere Winkel der Ringebenen nur noch bei  $33^\circ$ . Werden hingegen die elektronischen Eigenschaften der Unterlage, also der zuvor adsorbierten Anionenschichten, variiert, zeichnet sich ebenfalls eine Abhängigkeit der Adsorptionsgeometrie von der Elektronegativität der Unterlage ab. Diphenylviologen bildet auf allen Anionenschichten unabhängig vom Potential eine Streifenstruktur. Der mittlere Winkel der Ringebenen ist am größten ( $62^\circ$ ), wenn das elektronegativste Anion als Adsorptionsgrundlage angeboten wird. Ist hingegen Iodid an der Cu-Oberfläche adsorbiert, beträgt der mittlere Winkel nur noch  $26^\circ$ . Demzufolge richtet sich die Bipyridingruppe in der Streifen-Phase besonders flach zur Oberfläche hin aus, wenn die Unterlage besonders elektronenziehend ist und starke intermolekulare Wechselwirkungen stattfinden. Dieser Fall liegt bei Dibenzylviologen auf der chloridmodifizierten Cu(100)-Elektrode vor. Das gegenteilige Extrem stellt das Diphenylviologen an der iodidmodifizierten Oberfläche dar. Für Alkylviologene auf der Iodidlage wäre ein noch kleinerer Winkel zu erwarten. Auf Grund der geringen Tendenz zur geordneten Adsorption in derartigen Systemen, wie mittels STM festgestellt werden konnte, wurden keine IRRAS-Untersuchungen dazu angestellt.

Die intermolekularen Wechselwirkungen in der Streifen-Phase haben desweiteren einen ordnenden Effekt, wie in den IRRA-Spektren anhand der Halbwertsbreiten relevanter Absorptionsbanden festgestellt werden konnte. So sind die Banden in den Streifen-Phasen generell schmaler und zeigen eine geringere Tendenz zur Aufspaltung. Die Ordnung innerhalb der aus Dikationen aufgebauten Monolagen hingegen ist unabhängig vom Substituenten geringer als in den Streifen-Phasen. So liegen z. B. in der vom Diheptylviologen gebildeten Punkt-Phase die Moleküle nicht mehr generell mit der langen Molekülachse parallel zur Oberfläche.

Ein geringer Ordnungsgrad konnte auch innerhalb der Alkylketten des Diheptylviologens festgestellt werden. In den Spektren dieses Alkylviologens dominieren die Signale der Methylengruppen, so dass Informationen über Orientierung und Ordnungsgrad aus den Intensitäten dieser gewonnen werden konnten. Indizien für eine hohe Mobilität der Ketten in den Heptylviologenlagen liefert zunächst der hohe *gauche*-Anteil in der Konformation des Kohlenstoffgerüsts. Desweiteren waren nur geringfügige Fermi-Resonanzen zu messen und das Intensitätsverhältnis der asymmetrischen zur symmetrischen Schwingung der Methylengruppe weist einen Wert von nur maximal 1,97 in der Streifen Doppellage auf. Insbesondere auf Grund des hohen *gauche*-Anteils konnte die Berechnung des

mittleren Winkels nur unter Vorbehalt erfolgen. Erfahrungsgemäß verschiebt ein hohes Maß an *gauche* Konformation in den Alkylketten den berechneten Winkel zu kleineren Werten. Aus den Ergebnissen konnten aber Erkenntnisse über die Tendenz der Alkylkette, sich entlang der Oberfläche zu orientieren oder aus der Viologenlage herauszuragen, gewonnen werden. Der größte Winkel ergab sich für die dikationische Phase. Der Platz zwischen den einzelnen Molekülen ist groß genug, so dass sich die Alkylketten am ehesten entlang der Oberfläche orientieren können. Der kleinste mittlere Winkel hingegen wurde in der eng gepackten Streifen Monolage beobachtet. In Übereinstimmung mit STM-Aufnahmen wird in dieser Phase, mangels Platz zwischen den Streifen, die Alkylkette gezwungen, aus der Monolage herauszuragen.

Der Wechsel von der unpolaren Methyl-Endgruppe zur polaren Säuregruppe hat im Grunde zwei Effekte zur Folge. Die Möglichkeit der Wechselwirkung mit der Elektrolytbasis Wasser bewirkt eine Art Lösung der Endgruppe im Elektrolyten und eine bevorzugte Aufrichtung der gesamten oder eines Teils der Alkylkette. Die Orientierung der Kette ist damit nahezu unabhängig von der lateralen Struktur der Viologenphase. Sie zeigt in allen drei untersuchten Phasen einen Winkel von etwa 20°. Der zweite Effekt betrifft die Ordnung und Mobilität der Substituenten untereinander. Die Säuregruppen sind in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen zu Säure- oder Methylgruppen benachbarter Moleküle zu bilden. Dies beeinträchtigt in gewissem Maß die Mobilität in den Viologenenlagen. Die Ordnung der Ketten erscheint dadurch in allen Dioctansäureviologen Phasen etwas größer als in den reinen Alkylviologen Phasen.





## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich die IR-Spektroskopie an Oberflächen mit elektrochemischen Methoden, wie der Zyklovoltammetrie, und bildgebenden Methoden, wie der Rastertunnelmikroskopie, kombiniert werden, um daraus ein recht vollständiges Bild des Verhaltens verschiedener Viologene als Beispiel für redox-aktive organische Moleküle adsorbiert an einer Elektrodenoberfläche zu gewinnen. Dabei wurden zwei Techniken der IR-Spektroskopie im Reflektionsmodus genutzt. Zum einen wurde die *Subtractively Normalized Interfacial FT-IR* Spektroskopie (SNIFTIRS) eingesetzt. Mit ihrer Hilfe können Veränderungen im Absorptionsverhalten der an der Oberfläche befindlichen Moleküle sehr genau detektiert werden. Zum anderen kam die IR-Reflektions-Absorptions Spektroskopie (IRRAS) zum Einsatz, die es erlaubt, die Orientierung funktioneller Gruppen des Moleküls und damit die Adsorptionsgeometrie des gesamten Moleküls auf der Oberfläche zu bestimmen.

Das Redoxverhalten, die gebildeten Strukturen und die Stabilität der Phasen an der Elektrodenoberfläche wurden für an der 1,1'-Position unterschiedlich substituierte 4,4'-Bipyridine (allg. Viologene) untersucht. Dabei wurde der Einfluss von Potential, Substituent und präadsorbierter Anionenspezies auf die Struktur der Phasen und auf die Stärke der Adsorbat/Adsorbat- und Adsorbat/Substrat-Wechselwirkungen näher betrachtet.

Die intermolekularen Wechselwirkungen in allen Viologenphasen werden speziell dann stark beeinflusst, wenn sich der Redoxzustand des Moleküls ändert. Viologene können in drei Oxidationszuständen vorliegen. Während die Reduktion vom Dikation zum Radikalkation vollständig reversibel verläuft, ist die Bildung der ungeladenen Spezies oft mit der Bildung von unlöslichen Viologensalzen verbunden. Eben dies bedingt auch die Alterung von Viologenschichten an Elektrodenoberflächen, wie z. B. in Kapitel 5.2.4 anhand irreversibler Veränderungen in der DBV-Monolage gezeigt werden konnte. Bei Reduktion zum Radikalkation treten die  $\pi$ -Elektronensysteme der Bipyridingruppen miteinander in Wechselwirkung, so dass sich *Charge-Transfer*-Komplexe ausbilden. Durch die Kopplung von Molekülschwingungen mit der zwischen den Bipyridineinheiten oszillierenden Ladung entsteht ein Übergangsdipolmoment senkrecht zu den Ringebenen und induziert die für die reduzierte Spezies typischen CT-Banden im Absorptionsspektrum. Die

---

Beobachtung dieser Banden, wie in Kapitel 5.2.3 näher erläutert wurde, korreliert mit dem Auftreten des ersten Signalpaars im CV und mit dem im STM beobachteten Phasenübergang von der sogenannten Kavitäten- zur Streifen-Phase. Die Reduktion der Oberflächenspezies findet also bei diesem Verfahren gleichzeitig mit der Reduktion der gelösten Spezies statt. Dass die Oberflächenspezies durchaus auch vor der in Lösung befindlichen Spezies reduziert werden kann, zeigen Untersuchungen zur Adsorption unter reaktiven Bedingungen (Kapitel 5.3). Wird die Adsorption bei Potentialen nahe des Reduktionspotentials der Lösung eingeleitet, so findet parallel zur Adsorption die Reduktion der Oberflächenspezies statt, die sich im Fall von DBV zu Dimeren zusammenschließt. Auch hier konnten mittels der SNIFTIRS-Technik die Änderungen in den Absorptionseigenschaften im Vergleich zur Dikationenspezies gemessen und charakteristische *CT*-Banden beobachtet werden. Desweiteren konnten Indizien dafür gefunden werden, dass die Breite der *CT*-Banden ein Indikator für die Größe der gebildeten *CT*-Komplexe ist. So waren die Halbwertsbreiten dieser Absorptionsbanden für die aus Polymeren gebildete Streifen-Phase deutlich breiter als für die Dimere in der metastabilen Phase (Kapitel 5.3.1). Trotz der weitreichenderen Delokalisierung in der Streifen-Phase erwies sich die metastabile Phase gegenüber der Oxidation als deutlich stabiler. Aber auch gegenüber der Adsorption weiterer Moleküle und der Bildung der Polymere an der Oberfläche war die Stabilität der metastabilen Phase deutlich größer als die der dikationischen Phase.

Das Kapitel 6 befasste sich mit der Adsorbat/Substrat-Wechselwirkung und inwiefern diese von der präadsorbierten Anionenspezies beeinflusst wird. Dabei wird ausgenutzt, dass die Molekülschwingungen empfindlich gegenüber einer Änderung des sie umgebenden elektrostatischen Felds sind. Die Änderung des Elektrodenpotentials kann nach der Theorie des *Vibrational Stark-Effects* grundsätzlich einen Shift der Schwingungsfrequenz durch Stärken oder Schwächen der inter/intramolekularen Wechselwirkung zur Folge haben. Die Ergebnisse der SNIFTIRS-Untersuchungen wurden in Kapitel 6.4 vorgestellt. Die Absorptionsbanden des als Sondenmolekül für diese Untersuchung verwendeten Diphenylviologens zeigten auf Grund einer Potentialänderung bei der aus Chlorid oder Bromid bestehenden Zwischenlage keine Anzeichen solcher Frequenzänderungen. Auf der iodidmodifizierten Elektrode hingegen waren signifikante Frequenzänderungen zweier Schwingungsmoden zu beobachten. Sowohl die intramolekularen Ringschwingungen als auch die intermolekularen Schwingungskopplungen zeigten sich sensitiv gegenüber der Variation des Elektrodenpotentials. Die Berechnung der *Stark-tuning* Raten ( $dv/dP$ ) in Kapitel 6.4.2 ergab für die relativ große Polarisierbarkeit des Moleküls einen vergleichsweise kleinen Wert im Bereich negativer Potentiale. Die Änderungen der intermolekularen Wechselwirkungen konnten auf die

Potentialabhängigkeit der Adsorbat/Substrat Wechselwirkung zurückgeführt werden. Die Bindung des Iodids zur Cu-Oberfläche ist auf Grund der Polarisierbarkeit stark potentialabhängig, wodurch eben auch die Bindung des Viologens zu dieser beeinflusst wird. Es zeigte sich, dass Chlorid und Bromid auf Grund ihrer hohen Elektronegativität sehr gute abschirmende Eigenschaften gegenüber der Potentialvariation haben, Iodid hingegen nicht. Durch Anlegen negativer Potentiale konnte festgestellt werden, dass durch Transfer von Elektronendichte über die Iodidschicht in die Viologenlage die Adsorbat/Adsorbat Wechselwirkungen gestärkt werden.

Kapitel 7 dieser Arbeit befasste sich mit der Struktur der Viologenlagen und der Orientierung einzelner funktioneller Gruppen relativ zur Oberfläche. Dabei wurden die Substituenten variiert und Orientierung und Ordnungsgrad, sowohl der Substituenten als auch der zentralen Bipyridingruppe, untersucht. Die Art der Substituenten lässt sich in zwei Kategorien einteilen, in die der arylsubstituierten und die der alkylsubstituierten Viologene. Innerhalb der dikationischen Phasen stellte sich die Orientierung der Bipyridin-Ringebenen als weitgehend unabhängig von den Substituenten heraus. Auf Grund nur geringer intermolekularer Wechselwirkungen war aber auch der Ordnungsgrad innerhalb der Phasen geringer als in den Phasen der reduzierten Spezies. Die Adsorptionsgeometrie der Bipyridingruppe ließ sich anhand des berechneten mittleren Winkels von  $20^\circ$  als die eines aufrecht stehenden Xs beschreiben. Nach Reduktion erlaubt die koplanare Ausrichtung der Ringebenen eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung benachbarter Moleküle und eine schuppenartige Anordnung innerhalb der Streifen. Die Orientierung der Ringebenen in den gebildeten Streifen stellte sich als abhängig von der Größe des CT-Komplexes, der Substrat/Adsorbat- bzw. der intermolekularen Wechselwirkungen über die Substituenten heraus. Je stärker der elektronenziehende Charakter der Unterlage und je besser die intermolekularen Wechselwirkungen, umso flacher liegen die Ringebenen an der Oberfläche. Desweiteren wurden Konformation, Ordnungsgrad und Orientierung der Alkylketten des Diheptylviologens untersucht. Die langen Alkylketten zeigten eine strukturelle Abhängigkeit ihrer Orientierung zur Oberfläche. Je enger die Packung der Moleküle, umso weiter ragen die Alkylketten aus der Viologenlage heraus. Die generell hohe Mobilität innerhalb der Ketten konnte etwas gemindert werden, indem die unpolare Endgruppe Methyl gegen die stark polare Carbonsäuregruppe ausgetauscht wurde. Dies hatte allerdings auch zur Folge, dass durch Wechselwirkungen mit dem wässrigen Elektrolyten die (hydrophilen) Substituenten strukturunabhängig aus der Viologenlage herausragen.

---

Mit Hilfe der ermittelten Orientierungen der funktionellen Gruppen und den aus STM-Aufnahmen bekannten lateralen Strukturinformationen konnten die Strukturmodelle der jeweiligen Viologenphasen vervollständigt werden.

Diese Arbeit stellt einen weiteren Baustein zum Verständnis der Funktionalisierung von Metalloberflächen durch die geordnete Adsorption organischer Moleküle dar. Die Präadsorption von Anionen unterschiedlicher Elektronegativität, sowie der Austausch funktioneller Gruppen der Substituenten erwiesen sich dabei neben dem Potential als gut steuerbare Parameter. Die Kenntnis über die Orientierung einzelner funktioneller Gruppen kann zu einer besseren Planbarkeit bei der Adsorption weiterer Schichten auf der Viologenlage führen und zum Design einer schaltbaren Wirt-Gast Chemie an der Oberfläche beitragen. Hierzu könnten in Zukunft zwei Ansätze verfolgt werden. Zum einen kann das Viologen an sich mit weiteren funktionellen Gruppen an der Bipyridineinheit versehen werden, um spezifisch kleinere Moleküle an der Oberfläche zu binden. Denkbar wäre die weitere Funktionalisierung der Kavitäten des Dibenzylviologens, in denen es somit zur Aufnahme eines Gastmoleküls kommen könnte. Als Schalter zur Freisetzung des Gastes dient die Bildung der Streifen-Phase durch Reduktion. Ein zweiter Ansatz wäre der Aufbau komplizierterer *Charge-Transfer* Komplexe an der Oberfläche, z. B. durch die Adsorption von Komplexen aus Viologen und  $\beta$ -Cyclodextrinen oder chiralem Naphthol. So bilden Dibenzylviologen und 1,1'-bi-2-Naphthol *CT*-Komplexe, die als Wirte für kleinere Alkohole wie Methanol oder Ethanol dienen können.<sup>[180]</sup> Das Aufbringen solcher heterogener Wirtkomplexe und die Prüfung auf die Schaltbarkeit der Struktur durch die Reduktion des Viologens in diesen Komplexen wäre ein interessanter weiterer Schritt zum Aufbau komplexer funktioneller Strukturen an Metalloberflächen. In situ IR-Spektroskopie kann dabei wichtige analytische Beiträge leisten.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.
- [2] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley & Sons, Chichester, **1991**.
- [3] A. E. Kaifer, M. Gomez-Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [4] P. L. Boudas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 226.
- [5] S. Stepanow, N. Lin, F. Vidal, A. Landa, M. Ruben, J. V. Barth, K. Kern, *Nano Letters* **2005**, *5*, 901.
- [6] S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23472.
- [7] N. Lin, S. Stepanow, F. Vidal, K. Kern, M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, A. Landa, M. Ruben, *Dalton Trans.* **2006**, 2794.
- [8] S. De Freyter, F. De Schryver, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 205.
- [9] N. T. M. Hai, S. Huemann, R. Hunger, W. Jaegermann, K. Wandelt, P. Broekmann, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14768.
- [10] C. Safarowsky, A. Rang, C. A. Schalley, K. Wandelt, P. Broekmann, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4257.
- [11] D. Mayer, T. Dretschkow, K. Ataka, T. Wandlowski, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524-525*, 20.
- [12] F. Cunha, N. J. Tao, X. W. Wang, Q. Jin, B. Duong, J. D´Agnese, *Langmuir* **1996**, *12*, 6410.
- [13] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49.
- [14] P. M. S. Monk, *The Viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-Bipyridines*, John Wiley & Sons, Chichester, **1998**.
- [15] F. Kitamura, T. Ohsaka, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *353*, 323.
- [16] Y. Tanaka, T. Sagara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1511.
- [17] J. I. Millán, R. R. Amaro, J. J. Ruiz, L. Camacho, *Langmuir* **1999**, *15*, 618.
- [18] C. Safarowsky, K. Wandelt, P. Broekmann, *Langmuir* **2004**, *20*, 8261.
- [19] D. T. Pham, K. Wandelt, P. Broekmann, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 2318.
- [20] M. Jiang, E. Sak, K. Gentz, A. Krupski, K. Wandelt, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 1542.
- [21] H. L. v. Helmholtz, *Wied. Ann.* **1879**, *7*, 337.
- [22] W. Schmickler, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3177.
- [23] G. Gouy, *J. Phys.* **1910**, *9*, 457.
- [24] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **1913**, *25*, 475.
- [25] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441.
- [26] D. M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.* **1996**, *51*, 109.
- [27] W. Schmickler, *Grundlage der Elektrochemie*, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**.

- 
- [28] S. Trasatti, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 10 (Eds.: H. Gerischer, C. W. Tobias), Wiley Interscience, New York, **1977**.
- [29] J. P. Badiali, M. L. Rosinberg, J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 143, 73.
- [30] W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 150, 19.
- [31] N. E. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 23, 48.
- [32] A. Kiejna, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, 61, 85.
- [33] R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **1941**, 60, 661.
- [34] E. Wigner, F. Seitz, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 509.
- [35] L. Blum, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 1902.
- [36] D. Price, W. Halley, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 150, 347.
- [37] S. Amokrane, V. Russier, J. P. Badiali, *Surf. Sci.* **1989**, 210, 251.
- [38] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Vol. 3, Wiley VCH, Weinheim, **2003**.
- [39] D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4201.
- [40] B. M. Ocko, J. X. Wang, T. Wandlowski, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 1511.
- [41] L.-Y. Wan, S.-L. Yau, K. Itaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9507.
- [42] D. C. Grahame, R. Parson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1291.
- [43] W. Schmickler, *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 2329.
- [44] W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 249, 25.
- [45] A. F. Hollemann, E. Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [46] D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, in *IEEE International Electron Devices Meeting*, **1997**, p. 773.
- [47] P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni, *IBM J. Kes. Develop.*, Vol. 12, **1998**.
- [48] P. M. Vereecken, R. A. Binstead, H. Deligianni, P. C. Andricacos, *IBM J. Res. and Dev.*, Vol. 49, **2005**.
- [49] Periodic Table-WebElements, <http://www.webelements.com>, zuletzt besucht am 03.07.2010.
- [50] M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir* **1997**, 13, 1607.
- [51] N. Batina, M. Kunitake, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 405, 245.
- [52] O. M. Magnussen, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 679.
- [53] M. R. Vogt, A. Lachenwitzer, O. M. Magnussen, *Surf. Sci.* **1998**, 399, 49.
- [54] P. Broekmann, M. Anastasescu, A. Spaenig, W. Lisowski, K. Wandelt, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 500, 241.
- [55] O. M. Magnussen, M. R. Vogt, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 357.
- [56] A. Spaenig, Dissertationsschrift (Bonn), **2004**.
- [57] P. Broekmann, A. Spänig, A. Hommes, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **2002**, 517, 123.
- [58] A. Hommes, A. Spaenig, P. Broekmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **2003**, 547, 239.
- [59] L. A. Summers, *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, New York, **1980**.
- [60] M. G. Almeida, M. S. Cèlia, J. J. G. Moura, *Biosensors* **2007**, 22, 2485.
- [61] S. Grzesiak, J. Belloni, J.-L. Marignier, *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, 77, 713.
- [62] R. W. Murray, *Molecular Design of Electrode Surfaces*, Wiley, New York, **1992**.
- [63] C. A. Goss, C. J. Miller, M. Majda, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1937.
- [64] P. M. S. Monk, F. Delage, S. M. C. Vieira, *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 2195.

- [65] G. Chidichimo, M. De Benedittis, J. Lanzo, B. C. De Simone, D. Imbardelli, B. Gabriele, L. Veltri, G. Salerno, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 353.
- [66] H. C. Ko, S. Kim, H. Lee, B. Moon, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 905.
- [67] W. Haiss, H. van Zalinge, H. Höbenreich, D. Bethell, D. J. Schiffrin, S. J. Higgins, R. J. Nichols, *Langmuir* **2004**, *20*, 7694.
- [68] Z. L. Shi, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Biomaterials* **2005**, *26*, 501.
- [69] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Gen. Physiol.* **1933**, *16*, 859.
- [70] P. M. S. Monk, N. M. Hodgkinson, R. D. Partridge, *Dyes and Pigments* **1999**, *43*, 241.
- [71] K. Arihara, F. Kitamura, K. Nukanobu, T. Ohsaka, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 138.
- [72] P. A. Christensen, A. Hamnett, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *263*, 49.
- [73] K. Arihara, F. Kitamura, T. Ohsaka, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *488*, 117.
- [74] K. Arihara, F. Kitamura, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550-551*, 149.
- [75] B. Han, Z. Li, T. Wandlowski, A. Blaszyk, M. Mayor, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 13855.
- [76] M. Osawa, K. Yoshii, K. Ataka, T. Yotsuyanagi, *Langmuir* **1994**, *10*, 640.
- [77] T. Sagara, N. Kaba, M. Komatsu, M. Uchida, N. Nakashima, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2183.
- [78] S. A. John, F. Kitamura, K. Tokuda, T. Ohsaka, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4041.
- [79] D. T. Pham, K. Gentz, C. Zörlein, N. T. M. Hai, S. L. Tsay, B. Kirchner, S. Kossmann, K. Wandelt, P. Broekmann, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1439.
- [80] S. Breuer, D. T. Pham, S. Huemann, K. Gentz, C. Zörlein, R. Hunger, K. Wandelt, P. Broekmann, *New J. Phys.* **2008**, *10*, 125033.
- [81] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, Chichester, **2001**.
- [82] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 706.
- [83] Y. R. Shen, *Nature* **1989**, *337*, 519.
- [84] A. Tadjeddine, A. LeRille, O. Pluchery, F. Vidal, W. Q. Zheng, A. Peremans, *Phys. Stat. Sol. A* **1999**, *175*, 89.
- [85] A. Tadjeddine, A. LeRille, *Interfacial Electrochemistry*, Marce Dekker, New York, **1999**.
- [86] D. A. Higgins, R. M. Corn, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 489.
- [87] A. Piron, P. F. Brevet, H. H. Girault, *J. Electroan. Chem.* **2000**, *483*, 29.
- [88] B. Beden, C. Lamy, *Spectroelectrochemistry - Theory and Practice*, Plenum Press, New York, **1988**.
- [89] R. J. Nichols, *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, VCH, New York, **1992**.
- [90] T. Iwasita, F. C. Nart, *Prog. Surf. Sci.* **1997**, *55*, 271.
- [91] T. Davidson, B. S. Pons, A. Bewick, P. P. Schmidt, *J. Electroan. Chem.* **1981**, *125*, 237.
- [92] S. Pons, T. Davidson, A. Bewick, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1802.
- [93] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2861.
- [94] A. E. Bjerke, P. R. Griffiths, W. Theiss, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1967.
- [95] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 3. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1987**.
- [96] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Vol. 3. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.



- 
- [97] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Vol. 4. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
  - [98] H. Günzler, H. U. Gremlich, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung, Vol. 4. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
  - [99] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik, Vol. 4*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1996**.
  - [100] S. A. Francis, A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.* **1959**, 49, 131.
  - [101] R. G. Greenler, *Journal of Chemical Physics* **1969**, 50, 1963.
  - [102] R. G. Greenler, *Journal of Chemical Physics* **1966**, 44, 310.
  - [103] R. G. Greenler, *J. Vac. Sci. Techn.* **1975**, 12, 1410.
  - [104] D. Blaudez, T. Buffeteau, J. C. Cornut, B. Desbat, N. Escafre, M. Pezolet, J. M. Turllet, *Applied Spectroscopy* **1993**, 47, 869.
  - [105] H. Seki, K. Kunimatsu, W. G. Golden, *Applied Spectroscopy* **1985**, 39, 437.
  - [106] D. D. Popenoe, S. M. Stole, M. D. Porter, *Applied Spectroscopy* **1992**, 46, 79.
  - [107] F. M. Hoffmann, *Surface Science Reports* **1983**, 3, 107.
  - [108] M. Osawa, in *Diffraction and Spectroscopic Methods in Electrochemistry, Vol. 9* (Eds.: R. C. Alkire, D. M. Kolb, J. Lipkowski, P. N. Ross), WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
  - [109] W. N. Hansen, *J. Opt. Soc. Am.* **1968**, 58, 380.
  - [110] R. J. Lipert, B. D. Lamp, M. D. Porter, in *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy* (Ed.: F.M. Mirabella), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 83.
  - [111] V. Zamlynny, J. Lipkowski, in *Diffraction and Spectroscopic Methods in Electrochemistry, Vol. 9* (Eds.: R. C. Alkire, D. M. Kolb, J. Lipkowski, P. N. Ross), WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
  - [112] V. Zamlynny, PHD-Thesis thesis, The University of Guelph (Guelph), **2002**.
  - [113] P. A. Tipler, *Physik, Vol. 3. Auflage*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2000**.
  - [114] E. Schmutzger, *Grundlagen der theoretischen Physik, Band 1, Vol. 3. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
  - [115] W. N. Hansen, *J. Opt. Soc. Am.* **1967**, 58, 380.
  - [116] R. J. Lipert, B. D. Lamp, M. D. Porter, in *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy* (Ed.: F.M. Mirabella), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 83.
  - [117] [www.ir-spektroskopie.de/techniken/irras](http://www.ir-spektroskopie.de/techniken/irras).
  - [118] E. D. Palik, Academic Press, London, **1998**.
  - [119] M. D. Porter, *Analytical Chemistry* **1988**, 60, 1143A.
  - [120] F. Abelès, *Ann. Phys.* **1950**, 5, 569.
  - [121] J. E. Bertie, M. K. Ahmed, H. H. Eysel, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2210.
  - [122] A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, *Electrochimica Acta* **1980**, 25, 465.
  - [123] A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, J. W. Russel, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 160, 47.
  - [124] B. J. Barner, M. J. Green, E. I. Saez, R. M. Corn, *Analytical Chemistry* **1991**, 63, 55.
  - [125] A. Neckel, *Mikrochim. Acta* **1987**, 3, 263.
  - [126] A. N. Parikh, D. L. Allara, *Journal of Chemical Physics* **1992**, 96, 927.
  - [127] V. Zamlynny, ; Zawisza, I.; Lipkowski, J., *Langmuir* **2003**, 19, 132.
  - [128] W. Gottwald, G. Wachter, *IR-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.



- [129] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, Vol. 7 ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2005**.
- [130] S. Frey, L. K. Tamm, *Biophys. J.* **1991**, 60, 922.
- [131] C. R. Flasch, A. Gericke, R. Mendelsohn, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 58.
- [132] R. H. Muller, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 9 (Eds.: P. Delahay, C. W. Tobias), John Wiley & Sons, New York, **1973**, p. 288.
- [133] M. Lennartz, Dissertationsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2000**.
- [134] M. Schütze, *Angewandte Chemie* **1958**, 70, 697.
- [135] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1990**.
- [136] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 3 ed., Physical Electronics, Eden Prairie, **1995**.
- [137] C. Zörlein, Dissertationsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2005**.
- [138] D. Mayer, T. Dretschkow, K. Ataka, T. Wandlowski, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 524-525, 20.
- [139] A. Topaçli, S. Akyüz, *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 633.
- [140] R. E. Hester, S. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4626.
- [141] S. Ghoshal, T. Lu, Q. Feng, T. M. Cotton, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 651.
- [142] M. Osawa, W. Suetaka, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 270, 261.
- [143] K. B. Wiberg, V. A. Walters, K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6067.
- [144] S. H. R. Brienne, R. P. Cooney, G. A. Bowmaker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 1355.
- [145] M. Ito, H. Sasaki, M. Takahashi, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3932.
- [146] E. E. Ferguson, F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 105.
- [147] E. E. Ferguson, F. A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3268.
- [148] M. J. Rice, *Solid State Commun.* **1979**, 31, 93.
- [149] J. N. Murrell, J. Tanaka, *Mol. Phys.* **1964**, 7, 363.
- [150] H. Sasaki, M. Takahashi, M. Ito, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **1987**, 45, 161.
- [151] A. Painelli, G. A., *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 5655.
- [152] A. Girlando, F. Marzola, C. Pecile, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1075.
- [153] T. Sagara, S. Tanaka, Y. Fukuoka, N. Nakashima, *Langmuir* **2001**, 17, 1620.
- [154] D. Haarer, M. R. Philpott, H. Morawitz, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 5238.
- [155] D. T. Pham, S. L. Tsay, K. Gentz, C. Zoerlein, S. Kossmann, J. S. Tsay, B. Kirchner, K. Wandelt, P. Broekmann, *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 16428.
- [156] D. K. Lambert, *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 623.
- [157] S. C. Chang, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5391.
- [158] A. B. Anderson, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 280, 37.
- [159] S. Holloway, J. K. Nørskov, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 193.
- [160] D. K. Lambert, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 3847.
- [161] C. Korzeniewski, S. Pons, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1985**, 3, 1421.
- [162] C. Korzeniewski, R. B. Shirts, S. Pons, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2297.
- [163] P. J. Devlin, K. Consani, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2597.
- [164] S. A. Wasileski, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 524-525, 219.
- [165] P. Broekmann, N. T. M. Hai, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **2006**, 600, 3971.

- 
- [166] S. Huemann, N. T. M. Hai, H. Zajonz, H. Dosch, F. Renner, P. Broekmann, K. Wandelt, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24955.
- [167] F. Huerta, F. Montilla, E. Morallón, J. L. Vázquez, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1221.
- [168] T. Dretschkow, T. Wandlowski, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 207.
- [169] W. W. Porter, T. P. Vaid, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5028.
- [170] T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4127.
- [171] T. Sagara, K. Miuchi, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *567*, 193.
- [172] J. I. Millán, R. R. Amaro, J. J. Ruiz, L. Camacho, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3669.
- [173] R. G. Snyder, H. L. Strauss, C. A. Elliger, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5145.
- [174] R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder, C. A. Elliger, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 334.
- [175] R. F. Holland, J. R. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *8*, 383.
- [176] T. Miyazawa, K. Fukushima, Y. Ideguchi, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2764.
- [177] H. D. Thomas, K. Chen, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5887.
- [178] R. G. Snyder, S. L. Hsu, S. Krim, *Spectrochim. Acta* **1978**, *34A*, 395.
- [179] S.-L. Tsay, Dissertationsschrift, Departement of Physics, NTNU **2009**.
- [180] Y. Imai, K. Kamon, T. Kinuta, N. Tajima, T. Sato, R. Koruda, Y. Matsubara, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11928.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. K. Wandelt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die wissenschaftliche Betreuung sowie die Freiheiten in der Gestaltung dieser Arbeit,

Herrn Prof. Dr. U. Kubitscheck für die freundliche Übernahme des Koreferates,

Herrn Prof. Dr. A. Lützen und Herrn Priv. Doz. Dr. R. Vianden für die Bereitschaft, als Mitglieder der Prüfungskommission zur Verfügung zu stehen,

Dr. Vlad Zamlynny für die zur Verfügung gestellte Software und Hilfestellung bei der Auswertung sowie ständige Diskussionsbereitschaft,

dem Fond der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung,

der gesamten Arbeitsgruppe für die spontane Integration eines Nordlichts und derzeitigen sowie ehemaligen Mitgliedern, für eine tolle Zeit nicht nur innerhalb der Institutsmauern, besonders Marco Steinhausen für die Einführung in die UHV-Messtechnik und die Unterstützung bei Messungen und Reparaturen an der Apparatur, Daniel Friebe, Christian Schlaup, Knud Gentz, Christian Breinlich, Tobias Pertram, Andreas Seemayer, Jan Markus Essen und Maria Kesting für die vielen lustigen Begebenheiten innerhalb und außerhalb des Büros, Stephan Breuer für die gute Labornachbarschaft hinter der Glastür, sowie allen Korrekturlesern für Geduld und Sorgfalt bei der Durchsicht des Manuskripts,

und nicht zuletzt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und Großeltern, für die liebevolle Unterstützung und immerwährenden Glauben an mich und Ulf Kiehne für viel Geduld, Aufmunterung und Verständnis und dafür, dass es mich seinetwegen nach Bonn verschlagen hat.